

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond  
Keemia instituut

Ingrid Vaas

**ELEKTROFORMEERIMISE MEETODIL  
VALMISTATUD POLÜMEERSETE  
NANOKIUDMEMBRAANIDE OMADUSTE  
UURIMINE**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: MSc Kerli Tõnurist

PhD Thomas Thomberg

Tartu 2013

## SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	4
1.1 Elektroformeerimise meetod .....	4
1.1.1 Kiudude moodustumist mõjutavad tegurid.....	5
1.1.1.1 Lahuse omadused .....	5
1.1.1.2 Elektroformeerimise parameetrid .....	6
1.1.1.3 Ümbritseva keskkonna parameetrid .....	8
1.1.2 Elektroformeerimise meetodil valmistatud kiudude kasutusvaldkonnad .....	8
1.2 Membraanid .....	9
1.2.1 Membraani (separaatorit) iseloomustavad omadused ja nõuded.....	9
1.3 Polüvinülideenfluoriidi omadused .....	11
1.4 Infrapunaspetskoopia .....	11
1.5 Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	12
2. EKSPERIMENDI METOODIKA .....	13
3. KATSETULEMUSED JA ARUTELU .....	14
3.1 Polümeerilahuse kontsentratsiooni mõju .....	14
3.2 Elektroformeerimisel rakendatava pinge mõju.....	15
3.3 Polümeeri lahuse etteandmiskiiruse mõju .....	16
3.4 Nõela sisediameetri mõju .....	17
3.5 Kogumisekraani pöörlemiskiiruse mõju.....	17
3.6 Kogumisekraani ja nõela osta vahelise kauguse mõju .....	18
KOKKUVÕTE.....	20
SUMMARY .....	22
KASUTATUD KIRJANDUS .....	24
LISAD .....	27

## SISSEJUHATUS

Seoses nanotehnoloogia rakendusvõimaluste arenemisega on hakatud üha rohkem huvi tundma unikaalsete omadustega nanostruktuursete materjalide vastu. Kui polümeerkiududest koosneva materjali kiudude diameetrid vähenevad mikromeetritest nanomeetriteni ilmnevad neil tulenevalt väga suurest eripinna ja ruumala suhtest uudsed omadused nagu pinna elastsus ja ülim mehaaniline vastupidavus (näiteks jäikus ja mehaaniline tugevus) võrreldes teiste jämedakiuliste polümeersete materjalidega. Tänu mõningatele uudsetele suurepärastele omadustele on polümeersed nanokiudmaterjalid leidnud rakendust mitmetes erinevates kaasaegsetes tehnoloogia valdkondades.

Üheks laialt levinuimaks nanokiudsete polümeermaterjalide valmistamise meetodiks on viimasel ajal kujunenud elektroformeerimise meetod. Elektroformeerimise meetod võimaldab valmistada peenikesi polümeerseid nanokiude kasutades erinevaid lähte polümeere, nende lahuseid või komposiite. Aastate jooksul on edukalt elektroformeeritud üle 200 erineva polümeeri ja kasutatavate polümeeride arv kasvab endiselt [1]. Kuna elektroformeerimise meetodil saadud polümeersetel nanokiududel on väga sageli nanopoorne struktuur ning suur eripinna ja ruumala suhe, siis on elektroformeerimise meetodil valmistatud polümeersed nanokiud leidnud laialdast rakendust erinevates valdkondades nagu näiteks: meditsiinis, keskkonna tehnoloogias, energeetikas, sensorites ja kosmeetikatööstuses.

Elektroformeerimise meetodil saadud polümeersetel nanokiududel on nanopoorne struktuur ja tänu sellele saab neist valmistada varieerivate omadustega separaatoreid (membraane) energiasalvestitele (superkondensaatorid, liitium-ioon patareid). Separaatoril on oluline roll superkondensaatoris, kuna ta on paigutatud positiivse ja negatiivse elektroodi vahele ning separaator peab takistama elektroodide otsest kokkupuudet, kuid peab laskma toimuda ioonide ülekandel kondensaatori laadimisel ja tühjenemisel.

Selle uurimistöö eesmärgiks oli uurida elektroformeerimise meetodi erinevate parameetrite mõju tekkivatele polümeersetele kiududele ning membraanide struktuurile ja leida optimaalsed parameetrid, mille korral saadakse ühtlased ning makrodefektide vabad polümeersed membraanid. Lisaks uuriti, kuidas erinevate elektroformeerimise parameetrite muutmine mõjutab tekkiva membraani faasilist koostist.

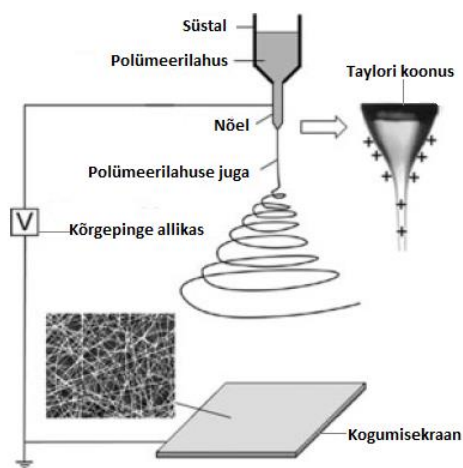
# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Elektroformeerimise meetod

Elektroformeerimise meetod on laialt levinud meetod nanokiudpolümeeride valmistamiseks elektrivälja toimetel, kasutades polümeerilahust või sulatatud polümeeri [2].

Elektroformeerimise meetod patenteeriti esmakordselt 1902. a Mortoni [3] poolt. Kaasajal kajastatud põhiideed pärinevad aastatest 1934 – 1944, kui Formhals avaldas rea patente [4-8], mis kirjeldavad elektrostaatilise tõukejõu kasutamist polümeersete kiudude saamiseks. Alates 1980-datest on elektroformeerimise meetodit hakatud rohkem uurima tänu järjest kasvavale huvile nanoteaduste ja nanotehnoloogia ning nende potentsiaalsete rakenduste vastu [1].

Elektroformeerimise meetodi aparatuur koosneb põhiliselt kolmest komponendist (joonis 1): kõrgepingeallikast, polümeerilahusega täidetud süstlast väiksediametrilise nõelaga ning kogumiskraanist (kollektorist). Üks elektrood (enamasti positiivne) on ühendatud süstlaga ning teine on kinnitatud maandatud kogumiskraanile. Süstal on ühendatud pumbaga, millega kontrollitakse polümeerilahuse etteandmiskiirust nõela tippu. Alaliskõrgepinget (6 - 30 kV) rakendades saab süstla otsas olev polümeerilahuse tilk laengu, mis jaotub üle kogu tilga. Kui samalaengulised funktsionaalsed grupid omavahel tõukuvad ning neile mõjuv elektrivälja tugevus ületab lahuse pindpinevuse, tekib nõela otsa Taylori koonus. Edasine polümeerilahuse ja kogumiskraani vahelise elektrivälja kasvamine põhjustab polümeerilahuse joa väljumise Taylori koonusest ja liikumise kogumiskraani suunas. Väljuv polümeerilahuse juga läbib venitamisprotsessi, mille käigus juga pikeneb ja joa diameeter väheneb. Enne kogumiskraanini jõudmist solvent aurustub polümeerilahuse joast ning järele jäävad polümeeri kiud, mis omavahel moodustavad kogumiskraanil kiudude võrgustiku [9].



Joonis 1. Elektroformeerimise meetodi skeem [9]

### **1.1.1 Kiudude moodustumist mõjutavad tegurid**

Nanokiudude moodustumist elektroformeerimise meetodil võivad mõjutada mitmesugused parameetrid. Nendeks võivad olla: a) lahuse omadused, nagu polümeeri molekulmass, lahuse kontsentratsioon, viskoossus, elektrijuhtivus ja pindpinevus; b) elektroformeerimise parameetrid, nagu pinge (elektrivälja tugevus), polümeerilahuse etteandmiskiirus (väljasurumiskiirus), vahemaa nõela tipu ja kogumisekraani vahel; c) ümbritseva keskkonna parameetrid, nagu temperatuur, võimalik õhu liikumine elektroformeerimise kambris ja õhuniiskust.

#### **1.1.1.1 Lahuse omadused**

Kõige suurem mõju elektroformeerimise protsessi käigus tekkiva kiu parameetritele on lahuse omadustel. Polümeerilahuse viskoossus ja elektrilised omadused (polariseeritavus, ioniseeritavus) määravad polümeerilahuse joa venituse, mis omakorda otseselt mõjutab tekkiva kiu läbimõõtu ja morfoloogiat [10].

Polümeerijoa liikumisel nõela otsast kogumisekraanile toimub joa venitamine ning ühtlase kiu saamiseks on tarvis katkematut polümeeri lahuse juga, mille tagab omavahel põimuvad polümeeri molekuliahelad [10]. Selleks peab lähtepolümeeril olema piisavalt kõrge molekulmass või polümeerilahuse kontsentratsioon, mis määravad ära lahuse viskoossuse [1]. Polümeerilahuse kontsentratsiooni ja molekulmassi suurendades põimuvad molekuliahelad üha rohkem tagades ühtlase joa tekkimise. Sellest tulenevalt ei moodusta madala molekulmassi ja kontsentratsiooniga polümeerilahused elektroformeerimisel kiude ning seepärast kasutatakse kõrge molekulmassi ning kontsentratsiooniga polümeerilahuseid, kuna nendega saavutatakse kõrgem lahuse viskoossus. Samuti kipuvad madala molekulmassi ja kontsentratsiooniga polümeerilahused tekitama kiule palju sõlmesid, samas kui kõrgema molekulmassi ja kontsentratsiooniga lahused soosivad ilusaid suurema diameetriga kiude teket [1,11]. Ühtlaste kiudude saamiseks peab polümeerilahusel olema optimaalne viskoossus, kuna liiga madala viskoossuse korral ei moodustu kiud ja liiga kõrge viskoossuse korral on juga katkendlik ning ei moodustu ühtlaseid kiude [10]. On leitud, et viskoossuse kasvades kasvab tekkiva kiu diameeter [12].

Elektroformeerimise protsessi läbiviimisel on väga oluline tähtsus ka lahuse pindpinevusel, kuna elektroformeerimise protsessi toimumiseks peab polümeerilahuse laeng, mis tekitab molekulide vahelise tõukejõu, ületama lahuse pindpinevuse. Pindpinevusjõud võib

põhjustada sõlmede teket kiududele, kuna püüab vähendada kiu pindala massiühiku kohta. Sellest tulenevalt, mida rohkem on polümeerilahuses vabu solvendi molekule, seda suurem on tõenäosus, et need vabad molekulid põhjustavad sõlmede moodustamist [10]. Seetõttu kasutatakse polümeerilahuse valmistamisel laialdaselt solvendina atsetooni, kuna atsetoonil on väike pindpinevus [13].

Oluline mõju elektroformeerimise protsessile ja tekkivate kiudude omadustele on lahuse elektrijuhtivusel. Kui lahus ei ole elektrit juhtiv, siis elektroformeerimist ei toimu. Suurendades polümeerilahuse juhtivust, suureneb ionide arv joas ja kuna polümeerijoa venituse leiab aset samamärgiliste laengute tõukumise tõttu, toimub suurem venituse. Polümeerilahuse juhtivust saab suurendada, lisades väikese koguse elektrolüüti [10,14]. Üldiselt on suurema juhtivusega polümeerilahusest valmistatud kiududel vähem defekte ja kiudude diameetrid on väiksemad [10].

#### **1.1.1.2 Elektroformeerimise parameetrid**

Elektroformeerimise parameetrid avaldavad mõju tekkiva kiu morfoloogiale ning mõjutavad polümeerilahuse joa stabiilsust, kuid on üldiselt väiksema mõjuga kui lahuse omadused [10].

Alalispinge rakendamine polümeerilahuse joale on üks olulisemaid elektroformeerimise parameetreid kiudude tekkeks. Rakendatud kõrge pinge tekitab vajaliku laengu polümeerilahuses ning koos tekkiva elektriväljaga algatab elektroformeerimise protsessi kui elektrostaatiline jõud polümeerilahuses ületab polümeerilahuse pindpinevuse [1]. On leitud, et nii negatiivne kui ka positiivne pinge, mis on suurem kui 6 kV, suudab nõela otsas olevale tilgale tekitada Tylori koonuse [15]. Mida kõrgem on rakendatud pinge, seda peenemad on tekkivad kiud, sest kõrgema pingega (suurema elektrivälja tugevusega) venitatakse polümeerilahuse juga tugevamini [1]. Pinge ei mõjuta ainult tekkiva kiu diameetrit, vaid mõjutab ka polümeerilahuse molekulide orientatsiooni. Samas, ületades mingi kindla pinge väärtuse, hakkab polümeersete kiudude orientatsioon vähenema, sest pinge suurenedes väheneb polümeerijoa lennuaeg kogumisekraanile ning polümeerimolekulid ei jõua enne kogumisekraanile jõudmist orientatsiooni saavutada [10].

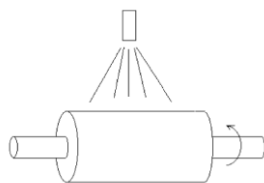
Polümeerilahuse etteandmiskiirus on oluline elektroformeerimise parameeter, sest mõjutab polümeerilahuse joa liikumiskiirust kogumisekraanile ja solvendi aurustumist. Väiksematel etteandmiskiirustel on solvendil pikem aeg aurustumiseks. Samas võivad suurte

etteandmiskiiruste korral tekkida osaliselt kokkusulanud kiud, kuna kogu solvent ei jõua enne kogumisekraanile jõudmist ära lenduda [16]. On leitud, et suurema etteandmiskiiruse korral tekivad suurema diameetriga kiud [17]. Kui aga polümeerilahuse eemaldumiskiirus nõela tipust on suurem polümeerilahuse etteandmiskiirusest, võib Tayloriga koonus taanduda nõela sisse ja korraliku nanokiudpolümeeri ei moodustu [18].

Muutes nõela ja kogumisekraani vahekaugust, saame mõjutada nii polümeerilahuse joa lennuaega kui ka elektrivälja tugevust. Ühtlaste kiudude tekkeks peab solvendil olema piisavalt aega aurustumiseks, enne kui polümeerilahuse juga kogumisekraanile jõuab. Juhul kui nõela ja kogumisekraani vaheline kaugus on liiga väike, ei jõua kogu solvent välja aurustuda ning kogumisekraanile jõudnud kiud sulavad omavahel kokku. Suurendades nõela tipu ja kogumisekraani vahekaugust, väheneb tekkiva kiu diameeter, kuna polümeerijoal on enne kogumisekraanini jõudmist rohkem aega venida. Kui aga nõela ja kogumisekraani vahekaugus on liiga suur, ei jõua kiud kogumisekraanile, kuna tekkiv elektriväli on liiga nõrk [1].

Nõela sisediameeter mõjutab tekkiva kiu läbimõõtu, kuna konstantse viskoossuse ja pindpinevuse korral ta määrab ära tekkiva polümeerilahuse tilga suuruse nõela tipus, millest moodustub Tayloriga koonus. Vähendades nõela diameetrit, väheneb ka tekkiva kiu diameeter, kuid liiga väikese nõela diameetri korral nõel ummistub ning elektroformeerimist ei toimu [19].

Kasutatakse väga erineva kasutusfunktsiooniga kogumisekraane: plaatkollektor, suure kiirusega pöörlev silindriline kollektor, terava äärega õhuke ratas ja raamkollektor. Erinevad kogumisekraanid mõjutavad tekkiva kiu orientatsiooni ja morfoloogiat erinevalt. On leitud, et kasutades silindrilist suurel kiirusel pöörlevat kogumisekraani (kuni tuhandeid pöördeid minutis), saab mõjutada elektroformeerimise teel saadud kiudude orientatsiooni. Virginia Commonwealthi Ülikooli uurijad [20,21] kasutasid pöörlevat silindrilist kogumisekraani polü(glükoolhappe)-st kiudude valmistamiseks. Valides kogumisekraani pöörlemiskiiruseks 1000 pöört minutis saavutati kiudude osaline orientatsioon. Orientatsiooni tekkimist saab põhjendada järgnevalt: kui pöörleva silindri pinna lineaarkiirus, mis töötab kiu korjajana, võrdub nõelast väljuva joa sadestumiskiirusega, siis korjatakse kiud kollektorile ringi suunas, mis mõjutab omakorda kiudude orientatsiooni. Sellist kiirust nimetatakse orienteerumiskiiruseks. Leiti, et kui pöörleva silindri lineaarkiirus on aeglasem kui orienteerumiskiirus, siis saadakse suvaliselt orienteeritud kiud. Samuti on pöörleval silindril maksimaalne pöörlemiskiirus, mille ületamisel ei saa koguda enam pidevaid kiude, kuna silindri suur pöörlemiskiirus purustab polümeeri kiu [22].



Joonis 2. Pöörleva kollektoriga kogumisekraani skeem [22].

### 1.1.1.3 Ümbritseva keskkonna parameetrid

Ümbritseva keskkonna parameetrite mõju elektroformeerimise protsessile ei ole väga põhjalikult uuritud. Elektroformeerimise meetod põhineb elektrivälja tekitamisel ja seega kõik muutused, mis mõjutavad elektrivälja tugevust ja stabiilsust, võivad mõjutada elektroformeerimise protsessi. Põhjalikumalt on uuritud temperatuuri ja õhuniiskuse mõju [10].

Temperatuur mõjutab otseselt lahendite väljaurustumise kiirust polümeeri lahuse joast ning polümeerilahuse viskoossust. Kõrgematel temperatuuridel on tekkivatel kiududel väiksem diameeter, kuna polümeerilahuse viskoossus on madalam ja seega toimub polümeerilahuse venitus kergemini [10].

Olulist mõju omab ka õhuniiskus, mis võib põhjustada pooride tekkimist kiudude pinnale. Poorid tekivad kui veetilk jääb polümeerilahuse joasse ning peale lahendite ja vee ära aurustumist jäävad kiu pinnale poorid [23]. Väga madala õhuniiskuse korral võib lahend aurustuda aga liiga kiiresti, mis omakorda põhjustab olukorra, kus lahendite aurustumine on kiirem kui polümeerilahuse eemaldumine nõela tipust ning nõel hakkab ummistuma [24].

### 1.1.2 Elektroformeerimise meetodil valmistatud kiudude kasutusvaldkonnad

Elektroformeerimise meetodil valmistatud polümeersetele nanokiududele ja membraanidele leitakse järjest rohkem rakendusi. Just elektroformeerimise meetodi lihtsus, valmistatava membraani suur eripind, mis kasvab tänu kiudude diameetri vähenemisele, suur avatud poorsus (tühikud kiudude vahel) ja sobivus erinevate tehnoloogiliste materjalide valmistamiseks on omadused, miks elektroformeerimise meetodil valmistatud materjalid on leidnud palju uusi kasutusalasid [9].

Meditsiin on üks suuremaid valdkondi, kus kasutatakse polümeerseid nanokiude. Üha rohkem kasutatakse elektroformeeritud nanokiudusid kunstlike tugimaatriksiks tänu nende



erilisele struktuurile. Elektroformeeritud nanokiudude kolmedimensionaalne struktuur, suur eripind ja poorsus on omadused, mis võivad olla sarnased kiududele, mis on kasvanud elusorganismis loomulikes tingimustes [9]. Samuti kasutatakse nanokiudmembraane haavade sidumiseks, kus oluliseks on organismi kaitse mustuse vastu ning vajalik vedelike ja õhu läbilaskvus [25]. Elektroformeerimise meetodil valmistatud nanokiud membraanid on näidanud väga head sobivust haavade sidumiseks, seda tänu nende poorilisele ja nanofiibrilisele struktuurile [25].

Väga laialdaselt kasutatakse polümeerseid nanokiude erinevate tehnoloogiliste filtrite valmistamiseks. Elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanid on head filtrimaterjalid just tänu oma kiudude väikestele diameetritele ja suurele eripinnale tänu millele suudetakse filtreerimisel eraldada ka väikeseid osakesi [9]. Nanokiud membraanid on näidanud kuni 100% efektiivsust väga väikeste ( $1 - 5 \mu\text{m}$ ) lenduvate osakeste filtreerimisel [26].

Veel kasutatakse polümeerseid nanokiude sensorite valmistamiseks. Nanofiibrid on head sensormaterjalid tänu oma suurele eripinnale, mis tagab kõrge adsorptsioonilise ning keemilise ja elektrokeemilise aktiivsuse. Tänu sellele on nanokiududest valmistatud sensoritel suurem tundlikus reagentide suhtes [27-29]. On leitud, et kasutades sensormaterjalina polüaniliini nanofiibreid (läbimõõduga  $\sim 100 \text{ nm}$ ), on võimalik analüüsida kuni  $0.5 \text{ ppm NH}_3$  sisaldusega süsteeme [30].

On leitud, et elektroformeerimise meetodil valmistatud nanokiud membraanid on head separaatorid energiasalvestitele tänu oma nanopoorsele struktuurile [1].

## **1.2 Membraanid**

### **1.2.1 Membraani (separaatorit) iseloomustavad omadused ja nõuded**

Separaator mõjutab superkondensaatori energiatihedust, võimsustihedust, eluiga ja lekkevoolu ning seega on sobiva separaatori valik superkondensaatori juures väga oluline. Separaatori põhiline eesmärk on mehaaniliselt eraldada teineteisest positiivselt ja negatiivselt laetud elektroodid, kuid lasta ioonidel läbi separaatori elektroodide vahel vabalt liikuda. Separaator ise ei osale üheski reaktsioonis, kuid tema omadused mõjutavad oluliselt superkondensaatori karakteristikuid. Seega peaks membraanil (separaatoril) olema piisav poorsus, et tagada lahuse kõrge ioonjuhtivus polümeerses maatriksis. Samas peaks membraan

olema keemiliselt ja elektrokeemiliselt stabiilne elektrolüüdi ja elektrodide suhtes ning mehaaniliselt tugev, et vastu pidada kõrgele pingele. Nõuded separaatorile on järgmised [31]:

- Keemiline stabiilsus – separaatori materjal peab olema keemiliselt stabiilne elektrolüüdi ja elektrodide suhtes. Samal ajal ei tohi väheneda separaatori mehaaniline tugevus keemilise stabiilsuse arvelt.
- Paksus – õhuke separaator on vajalik saavutamaks suurt energia- ja võimsustihedust. Samas on õhemal separaatoril mehaaniline tugevus väiksem kui paksematel separaatoritel. Praeguse kasutuseloleva tehnoloogiaga valmistatud patareides ja superkondensaatorites jääb separaatorite paksus vahemikku 20-40 µm.
- Poorsus – läbiv poorsus on vajalik, et tagada piisav elektrolüüdi ionide liikuvus positiivselt ja negatiivselt laetud elektrodide vahel.
- Poori suurus – pooride suurus peab olema väiksem kui elektroodi komponentide osakeste suurus. Praktikas on leitud, et membraanid poori suurusega alla mikromeetri on sobilikud, et takistada elektroodi osakestel läbi membraani liikumast ja teisele elektrodile jõudmast.
- Läbilaskevõime – separaator ei tohi olulisel määral pärssida superkondensaatori energia- ja võimsustihedusi. Tavaliselt suurendab separaatori olemasolu elektrolüüdi efektiivset takistust 4-5 korda. Separatuur, millel on ühtlane paksus ja poorsus, on vajalik superkondensaatori pika eluea tagamiseks.
- Mehaaniline tugevus – separaator peab olema mehaaniliselt tugev ning peab vastu pidama mehaanilistele pingetele, mis avalduvad superkondensaatori kokkupanekul.
- Märgevus – separaator peaks kergesti määrguma elektrolüüdilahusega ja püsivalt hoidma endas elektrolüüti. Määrgumine hõlbustab superkondensaatori kokkupanekul elektrolüüdiga täitmist ja elektrolüüdi püsimine separaatori kihis parandab superkondensaatori elektrilisi omadusi (optimaalne järjestikune takistus).
- Dimensionaalne stabiilsus – separaator peaks püsima stabiilsena ja säilitama kuju ja mõõtmed asetamisel elektrolüüdi lahusesse. Samuti peaks separaator püsima dimensionaalselt muutumatuna laias temperatuuride vahemikus.
- Termiline kokkutõmbumine – temperatuuri tõustes üle separaatori pehmenemise temperatuuri, kaldub separaator kokku tõmbuma isegi siis, kui poorsus on väga madal, kuna kristallilise ja amorfse faasi tihedused on erinevad. Termiline kokkutõmbumine peaks olema võimalikult minimaalne. Kokkutõmbumine võib olla kuni 5% peale 90 kraadises kuumuses hoidmist 60 minuti vältel [31].

### 1.3 Polüvinülideenfluoriidi omadused

Polüvinülideenfluoriid (PVDF) on keemiliselt stabiilne materjal, millel on suurepärased mehaanilised omadused ning mis omab ferro-, piezo- ja püroelektrilisi omadusi [32]. PVDF-il on lihtne struktuurvalem ( $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ ) ning PVDF võib olenevalt kristalliseerumise protsessist kristalliseeruda viies erinevas kristalses faasis [33]. Nendeks vormideks võivad olla: kõik trans (TTTT) planaarses sik-sak  $\beta$  faasis, TGTG  $\alpha$  ja  $\delta$  faasis ja  $\text{T}_3\text{GT}_3\text{G}$   $\gamma$  ja  $\varepsilon$  faasis.  $\alpha$  ja  $\varepsilon$  faasid on mittepolaarsed ning  $\beta$ ,  $\gamma$  ja  $\delta$  faasid on polaarsed.  $\alpha$  faas on kõige levinum ja stabiilsem PVDF-i faas, kuid  $\beta$  faas on kõige olulisem tänu oma ferro-, piezo- ja püroelektriliste omadustele. Elektroaktiivseid omadusi on avastatud ka PVDF-i  $\gamma$  ja  $\delta$  faasil, kuid need on väiksema ulatusega kui  $\beta$  faasil. PVDF-i kristallilise faasi muutmiseks on mitmeid võimalusi: mehaaniline venitamine, kõrge rõhk, tugev elektriväli või temperatuuri muutus [34-36].

On leitud, et lisades polaarseid solvente PVDF-ile saab kergesti valmistada membraane, kus PVDF sisaldab ferroelektrilisi faase [34]. Samas ei osata veel täpselt kontrollida PVDF-i faaside tekkimist elektroformeerimise meetodil.

### 1.4 Infrapunaspektroskoopia

Infrapunaspektroskoopia (IP spektroskoopia) on üks enim kasutatav spektroskoopia liike keemias. IP spektroskoopia on meetod, mille puhul muutumist mõõdetakse analüüdi poolt neelatud infrapunavalguse intensiivsust. Infrapunaspektroskoopiaga saab mõõta lainearvude vahemikus 13000 kuni 1000  $\text{cm}^{-1}$  [37].

Infrapunaspektroskoopia kasutab ära fakti, et molekulid adsorbeerivad spetsiifilise lainepikkusega elektromagnetkiirgust, mis on omane nende struktuurile. Neeldunud kiirguse absorptsioon on resonantne, mis tähendab, et neeldunud kiirguse sagedusele vastab sideme või rühma võnkumine uuritavas aines [38].

Peamiselt kasutatakse infrapuna spektroskoopiat erinevate funktsionaalgruppide kindlakstegemiseks uuritavas proovis. On leitud [39], et PVDF-is esinevale  $\alpha$  faasile vastavad neeldumised infrapunaspektri graafikul asuvad 762  $\text{cm}^{-1}$ , 795  $\text{cm}^{-1}$ , ja 975  $\text{cm}^{-1}$  juures,  $\beta$  faasile vastavad neeldumised asuvad 468  $\text{cm}^{-1}$  ja 1276  $\text{cm}^{-1}$  juures, kuid 468  $\text{cm}^{-1}$  juures asuva piigi intensiivsus on liiga väike, et selle muutuste järgi mingeid järeldusi teha.  $\gamma$  faasile vastav neeldumispiik asub 1234  $\text{cm}^{-1}$  juures [39].

## 1.5 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) loob kujutise uuritavast proovist kõrge energiaga elektronkiire abil materjali pindkihti skaneerides. Proovi pinda läbivad elektronid interakteeruvad aatomitega produtseerides summaarse signaali, mis sisaldab informatsiooni proovi pinna topograafia, koostise, elektrijuhtivuse ning teiste omaduste kohta [40].

SEM-i põhilised osad on elektronkahur, millega saab tekitada stabiilse elektronkiire, läätsed, mis koondavad elektronkiirt, skaneerimispool, detektor ja vaakumkamber, kuhu asetatakse proov [40]. Elektronkahuris on elektronallikas, millest eraldub pinge rakendamisel elektrone, mida kiirendatakse kuni 50 kV-ses elektriväljas. Tekkiv elektronkiir suunatakse koondavate läätsete ja skaneerimispoolide abil proovile ning detektoriga mõõdetakse tagasipeegeldunud elektronide ja sekundaarelektronide (energia alla 50 eV) hulka [20]. Põhilise info uuritava pinna morfoloogia kohta annavad sekundaarelektronid. Tagasipeegeldunud sekundaarelektronide arv on proportsionaalne uuritava pinnamaterjali aatommassiga ning mida suurem on selle aatommass, seda rohkem sekundaarelektrone tagasi peegeldub [41].

Selleks, et SEM-i abil saaks pinnast pildi, peab pind olema elektrit juhtivast materjalist, et ära juhtida elektronkiirega uuritavale pinnale antav laeng. Seetõttu kaetakse mittejuhtivate proovide pind õhukese juhtivast materjalist kihiga (nt: Au).

## 2. EKSPERIMENDI METOODIKA

Polümeersete nanokiudude valmistamiseks kasutati elektroformeerimise meetodit, mille aparatuur koosnes järgnevatest komponentidest: kõrgepinge allikas (ES40P-20W/DDPM Gamma High Voltage Research Inc.), süstalpump (ALADDIN-1000, World Precision Instruments), süstal (10 ml) koos väikse diameetrilise nõelaga (0,43 mm; 0,51 mm; 0,84 mm) ning silindriline pöörlev kogumiskraan (kollektor) (joonis 2).

Iga eksperimendi eel pesti kasutatavad nõud kontsentreeritud väävelhappe ja vesinikperoksiidi seguga, mis oli kuumutatud 80 °C-ni. Hiljem loputati nõud destilleeritud ja seejärel mitu korda Milli-Q<sup>+</sup> (s.o. aktiivsõe ja ultraviolettkiirgusega puhastatud) veega.

Polümeerina kasutati polüvinülideenfluoriidi (PVDF, Aldrich) ning solventidena kasutati N,N-dimetüülformamiidi (DMF, Fluka) ja atsetooni (Sigma-Aldrich) segu vahekorras 8:2 massi järgi. Pumbatava lahuse ruumala varieerus katsetel jäädes vahemikku 2 kuni 4 ml. Kokku valmistati 35 erinevate elektroformeerimise parameetritega membraani, millest valiti välja 19, millest omakorda koostati kuus erinevat eksperimentide seeriat.

Esimeses eksperimentide seerias varieeriti polümeerilahuse kontsentratsiooni vastavalt 20%, 22,5% ja 25% PVDF lahused DMF+atsetooni massisuhe (8:2) segus. Teises eksperimentide seerias varieeriti pinget: 10 kV ja 16 kV. Kolmandas eksperimentide seerias varieeriti polümeerilahuse etteandmiskiirust: 0,25 ml h<sup>-1</sup>, 0,5 ml h<sup>-1</sup>, 1 ml h<sup>-1</sup> ja 1,5 ml h<sup>-1</sup>. Neljandas eksperimentide seerias varieeriti nõela sisediameetrit: 0,43 mm, 0,51 mm ja 0,84 mm. Viiendas eksperimentide seerias varieeriti kogumiskraani pöörlemiskiirust: 500 p min<sup>-1</sup>, 700 p min<sup>-1</sup>, 900 p min<sup>-1</sup>, 1100 p min<sup>-1</sup> ja 1300 p min<sup>-1</sup>. Kuuendas eksperimentide seerias varieeriti nõela tipu ja kogumiskraani vahelist kaugust: 15 cm ja 20 cm. Kõigi katsete puhul viidi elektroformeerimine läbi toatemperatuuril. Peale katset lasti tekkinud polümeersel membraanil kuivada ööpäev enne kogumiskraanilt eemaldamist.

Tekkinud kiudude diameetrid määrati SEMi piltide alusel ja arvutati keskmised diameetrid kasutades erinevaid kiude, mida oli 80 kuni 120.

### 3. KATSETULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töös uuriti elektroformeerimise meetodil valmistatud polümeersete nanokiudude omadusi kasutades skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) ja infrapunaspetskoopia (IP spektroskoopia) meetodit.

#### 3.1 Polümeerilahuse kontsentratsiooni mõju

Uurimaks polümeerilahuse kontsentratsiooni mõju elektroformeeritud kiudude morfoloogiale valmistati kolme erineva kontsentratsiooniga (20%, 22,5% ja 25%) PVDF lahused DMF+atsetooni (8:2) segus. Elektroformeerimine viidi läbi järgmistel fikseeritud parameetritel: pinge  $U = 16$  kV, kollektori pöörlemiskiirus  $1100 \text{ p min}^{-1}$ , polümeerilahuse etteandmiskiirus  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ , nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$  ja kaugus nõela ning kogumisekraanini vahel  $d = 15 \text{ cm}$ . Leiti, et varieerides polümeerilahuses PVDF kontsentratsiooni leiavad aset suured morfoloogilised muutused elektroformeeritud membraanides (joonised 3 – 5). Kõikide kontsentratsioonide korral tekkisid elektroformeerimise käigus polümeersed kiud, kuid madalama lahuse kontsentratsiooni (20%) korral täheldati SEMi piltidel suurel hulgal sõlmesid kiududel (joonis 3), mis on tingitud madalast polümeerilahuse kontsentratsioonist, mille korral polümeerilahuse pindpinevus on suurem kui venitusjõud ning pindpinevuse tõttu üritab polümeerilahuse juga võtta sfäärilist kuju piirkondades, kus on rohkem vabu solvendi molekule. Samas täheldati, et kõrgeima PVDF kontsentratsiooni korral (25%) ei jõudnud solvent täielikult joast välja aurustuda enne kogumisekraanile jõudmist ja moodustunud PVDF kiud sulasid omavahel kokku (joonis 5). Seevastu 22,5% PVDF DMF+atsetoon (8:2) lahuse korral tekkisid soovitud ühtlased defektivabad kiud.

Elektroformeeritud membraanide kiudude diameetrid mõõdeti SEMi piltidelt ja leiti, et suurendades polümeerilahuse kontsentratsiooni, kasvab elektroformeeritud kiudude diameeter. Joonisel 6 on toodud 20% PVDF DMF+atsetoon (8:2) lahusest valmistatud elektroformeeritud kiudude diameetrite jaotus. Täheldati, et kiudude diameetrid jäävad 300-1300 nm vahemikku ning on ainult üksikuid kiude, mis on suuremad kui 1300 nanomeetrit. Eelmainitud määratud diameetrite väärtustesse tuleb suhtuda mõnevõrra skeptiliselt, kuna antud proovi kiududel on hulgaliselt sõlmesid ning töös mõõdeti ainult kiudude läbimõõtu ning sõlmede mõõtmised jäeti arvestamata. Suurematel PVDF lahuse kontsentratsioonidel valmistatud kiudude diameetrid peaksid muutuma suuremaks [12], kuid diameetrite jaotuste

graafikult leiti, et suurendades lahuse kontsentratsiooni 22,5%-lt 25%-ni, keskmine kiu diameeter hoopis mõnevõrra vähenes (joonis 7, 8). See tuleneb asjaolust, et 25% lahusest valmistatud membraanil esineb palju kokkusulanud kohti ning kiudude mõõtmisel jäeti need arvestamata.

Joonisel 9 on ära toodud erineva kontsentratsiooniga PVDF DMF+atsetooni (8:2) lahustest elektroformeeritud membraanide IP spektrid. Leiti, et suurendades PVDF kontsentratsiooni DMF+atsetooni (8:2) lahuses, väheneb  $\alpha$  ja  $\beta$  faasi osakaal ja märgatavalt suureneb  $\gamma$  faasi osakaal.

### 3.2 Elektroformeerimisel rakendatava pinge mõju

Uurimaks elektroformeerimisel rakendatava pinge mõju elektroformeeritud kiudude omadustele, sooritati katsed kahel erineval pingel s.o. elektrivälja tugevusel: 10 kV ja 16 kV. Ülejäänud elektroformeerimise parameetrid olid fikseeritud: 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus, kogumisekraani pöörlemiskiirus 1300 p min<sup>-1</sup>, polümeerilahuse etteandmiskiirus 0,5 ml h<sup>-1</sup>, nõela diameeter 0,43 mm ja kaugus nõela ja kogumisekraani vahel  $d = 15$  cm. Leiti, et tekkinud kiud muutusid pinge suurenedes peenemaks (joonised 10, 11), mis on tõenäoliselt tingitud tugevamast polümeerijoa venitusest tugevama elektrivälja mõjul.

Elektroformeeritud membraanide kiudude diameetrid mõõdeti SEMi piltidelt ja leiti, et suurendades elektroformeerimisel rakendatavat pinget, väheneb elektroformeeritud kiudude diameeter. Võrreldes erinevatel pingetel valmistatud kiudude diameetrite jaotust (joonised 12, 13) leiti, et diameetrite jaotus muutus pinge tõustes kitsamaks ning kiudude keskmine diameeter vähenes 525 nanomeetrilt 360 nanomeetrini. Mõlemal pingel esines elektroformeerimise teel valmistatud kiududel osaline orientatsioon kollektori pöörlemise suunas.

Joonisel 14 on ära toodud erinevatel pingetel 22,5% PVDF DMF+atsetoon (8:2) lahusest elektroformeeritud membraanide IP spektrid. Täheldati, et suurendades pinget väheneb  $\alpha$  faasi osakaal, aga  $\beta$  ja  $\gamma$  faasis osakaalus muutusi ei esine. Seega võib väita, et elektroformeerimisel rakendatava pinge muutmisel on väike mõju erinevate faaside osakaalule tekkivas membraanis, kuid pinge mõjutab oluliselt tekkiva kiu lõpliku diameetrit.

### 3.3 Polümeeri lahuse etteandmiskiiruse mõju

Uurimaks polümeerilahuse etteandmiskiiruse mõju elektroformeeritud kiudude morfoloogiale valiti polümeerilahuse etteandmiskiirusteks 0,25, 0,5, 1 ja 1,5 ml h<sup>-1</sup>. Elektroformeerimine viidi läbi järgmistel fikseeritud parameetritel: 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus, pinge 16 kV, kogumisekraani pöörlemiskiirus 1300 p min<sup>-1</sup>, nõela diameeter 0,43 mm ning kaugus nõela ja kogumisekraani vahel 15 cm. Leiti, et mida suurem on polümeerilahuse etteandmiskiirus, seda rohkem tekib fiibritele defekte ja seda ebaühtlasemad membraanid saadakse (joonised 15-18), mis on tingitud solvendi mittetäielikust aurustumisest joast enne kogumisekraanile jõudmist.

Elektroformeeritud membraanide kiudude diameetrid mõõdeti SEMi piltidelt ja leiti, et suurendades PVDF lahuse etteandmiskiirust, suureneb ka tekkivate kiudude diameeter. See on tingitud asjaolust, et pinge jääb samaks ja seega polümeerijuga tõmmatakse (dispergeeritakse, venitatakse) sama jõuga, kuid suurema polümeerilahuse etteandmiskiiruse juures on polümeerilahust, mida tõmmata, rohkem ning seega ei jõua polümeerilahuse juga piisavalt enne kogumisekraanile jõudmist venida (peeneneda). Joonisel 18 on näha, et membraanil on palju kokkusulanud kohti, seega tuleb vastavalt membraanilt mõõdetud kiudude diameetritesse suhtuda mõnevõrra skeptiliselt, kuna diameetrite mõõtmisel jäävad arvestamata kokkusulanud kohad ja sellest tulenevalt on 1 ml h<sup>-1</sup> polümeerilahuse etteandmiskiiruse korral kiudude keskmine diameeter väiksem kui 0,25 ml h<sup>-1</sup> etteandmiskiiruse korral.

Üldiselt on leitud, et polümeerilahuse etteandmiskiiruse suurenedes tekkivate kiudude keskmised diameetrid suurenevad [1]. Diameetrite jaotuste graafikutelt (joonised 19, 20) täheldati aga, et keskmised fiibri diameetrid vähenesid 0,25 ml h<sup>-1</sup> etteandmiskiirusest 0,5 ml h<sup>-1</sup> minnes ja see on tingitud Tayloriga koonuse taandumisest nõela sisse polümeerilahuse etteandmiskiiruse 0,25 ml h<sup>-1</sup> korral. Sellisel juhul on polümeerilahuse eemaldumiskiirus nõela tipust suurem kui polümeerilahuse etteandmiskiirus ning selle tulemusena on tekkivad kiud paksemad ja diameetrite jaotus laiem kui 0,5 ml h<sup>-1</sup> polümeerilahuse etteandmiskiiruse korral. Tõstes polümeerilahuse etteandmiskiirust 0,5 ml h<sup>-1</sup>-lt kuni 1,5 ml h<sup>-1</sup>-i leiti, et keskmised diameetrid muutusid suuremaks ja diameetrite jaotus muutus laiemaks (joonised 20 - 22).

Joonisel 23 on toodud elektroformeeritud membraanide IP spektrid polümeerilahuse erinevate etteandmiskiiruste korral. Leiti, et suurendades polümeerilahuse etteandmiskiirust 0,25 ml h<sup>-1</sup> kuni 1 ml h<sup>-1</sup>,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  faasi osakaal märgatavalt ei muutu. Suurem muutus toimus tekkiva membraani faasilises koostises kui suurendati polümeerilahuse etteandmiskiirust 1 ml



$\text{h}^{-1}$ -lt  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ -ni, mille korral hakkasid osad kiud omavahel kokku sulama, kuna need ei jõudnud nõela tipust kollektorile liikumisel täielikult ära kuivada. Leiti, et oluliselt suurenes  $\alpha$  faasi osakaal, aga  $\beta$  faasi osakaal vähenes (joonis 23). Samasugust  $\beta$  faasi osakaalu muutust täheldas ka Zheng-i uurimisgrupp [32]. Leiti, et tugevam polümeerilahuse joa venitus väiksematel polümeerilahuse etteandmiskiirustel soodustab  $\beta$  faasi teket.

### 3.4 Nõela sisediameetri mõju

Uurimaks nõela sisediameetri mõju elektroformeeritud kiudude morfoloogiale, valiti kolme erineva diameetriga nõelad: 0,43 mm, 0,51 mm, 0,84 mm. Elektroformeerimine viidi läbi järgmistel fikseeritud parameetritel: 25% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus, pinge  $U = 16 \text{ kV}$ , kogumisekraani pöörlemiskiirus  $1100 \text{ p min}^{-1}$  ja polümeerilahuse etteandmiskiirus  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ . Leiti, et suurendades nõela diameetrit, muutuvad tekkivad kiud jämedamaks (joonised 24-26). Samas täheldati, et liiga suure nõela diameetri (0,84 mm) korral ei jõua kogu lahusti polümeerilahuse joast enne kogumisekraanile jõudmist välja lenduda ja tekkivad kiud sulavad kokku ning tekib kilejas membraan (joonis 26).

Elektroformeeritud membraanide kiudude diameetrid mõõdeti SEMi piltidelt ja leiti, et nõela sisediameetrit vähendades väheneb ka tekkivate kiudude keskmine diameeter ning diameetrite jaotus muutub kitsamaks ehk kiud muutuvad ühtlasemaks (joonised 27-29).

Joonisel 30 on toodud erineva nõela diameetriga elektroformeeritud membraanide IR spektrid. Leiti, et nõela diameetri vähenedes  $\alpha$  ja  $\gamma$  faasi osakaal märgatavalt ei muutu, kuid  $\beta$  faasi osakaal suurenes.

### 3.5 Kogumisekraani pöörlemiskiiruse mõju

Uurimaks kogumisekraani pöörlemiskiiruse mõju elektroformeeritud kiudude morfoloogiale, valiti kogumisekraani pöörlemiskiirusteks vastavalt 500, 700, 900, 1100 ja  $1300 \text{ p min}^{-1}$ . Elektroformeerimine viidi läbi järgmistel fikseeritud parameetritel: 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus, pinge  $U = 16 \text{ kV}$ , polümeerilahuse etteandmiskiirus  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ , nõela diameeter 0,43 mm ning kaugus nõela ja kogumisekraani vahel  $d = 15 \text{ cm}$ . Leiti, et mida aeglasemalt pöörleb kogumisekraan, seda rohkem esineb tekkival membraanil kokkusulanud kiudusid, mis on tingitud asjaolust, et ühele kohale jõuab korraga liiga palju osaliselt kuivamata kiudusid (joonised 31–35).

Elektroformeeritud membraanide kiudude diameetrid mõõdeti SEMi piltidelt ja täheldati, et suurendades kogumisekraani pöörlemiskiirust  $500 \text{ p min}^{-1}$  kuni  $900 \text{ p min}^{-1}$ , ei leidnud aset suuri muutusi tekkivate kiudude keskmistes diameetrites. Määratud diameetrite väärtustesse tuleb suhtuda mõnevõrra skeptiliselt, kuna antud membraanidel on hulgaliselt defekte ning kiudude läbimõõtu mõõtes jäeti defekti kohad arvestamata (joonised 31-34). Samuti leiti, et suuremate pöörlemiskiiruste juures ( $1300 \text{ p min}^{-1}$ ) on tekkivad kiud orienteeritud kollektori pöörlemise suunas (joonis 35). Võrreldes erinevatel kogumisekraani pöörlemiskiirustel valmistatud kiudude diameetrite jaotust (joonised 36-40) leiti, et diameetrite jaotus muutub kogumisekraani pöörlemiskiiruse suurenedes kitsamaks.

Joonisel 41 on ära toodud erinevatel kogumisekraani pöörlemiskiirustel elektroformeeritud kiudude IP spektrid. Leiti, et kogumisekraani pöörlemiskiiruse suurenedes väheneb  $\alpha$  ja  $\gamma$  faasi osakaal ning  $\beta$  faasi osakaal kasvab. Seega võib väita, et suurendades kollektori pöörlemiskiirust suurenevad valmistatavate membraanide piesoelektrilised omadused.

### 3.6 Kogumisekraani ja nõela otsa vahelise kauguse mõju

Uurimaks kogumisekraani ja nõela otsa vahelise kauguse mõju elektroformeeritud kiudude morfoloogiale, valiti nõela otsa ja kogumisekraani vahekauguseks 15 ja 20 cm. Elektroformeerimine viidi läbi järgmistel fikseeritud parameetritel: 25% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus, pinge  $U = 16 \text{ kV}$ , kogumisekraani pöörlemiskiirus  $1100 \text{ p min}^{-1}$ , polümeerilahuse etteandmiskiirus  $1 \text{ ml h}^{-1}$  ja nõela diameeter 0,51 mm. Mõlema vahekauguse korral tekkisid elektroformeerimise käigus kiud. Leiti, et suurendades nõela otsa ja kogumisekraani vahekaugust, tekib valmistatavale membraanile üha rohkem defektseid kohti (kokkusulanud kiudusid), mis on tingitud elektrivälja nõrgenemisest nõela ja kogumisekraani vahekauguse suurenemisel (joonised 42, 43). Samuti esines kiududel osaline orientatsioon.

Elektroformeeritud membraanide kiudude diameetrid mõõdeti SEMi piltidelt ja leiti, et suurendades kogumisekraani ja nõela otsa vahekaugust, ei muutu tekkivate kiudude keskmised diameetrid märgatavalt (1163 nm ja 1171 nm), kuid suurema vahekauguse korral on tekkivate PVDF kiudude diameetrite jaotus märgatavalt laiem (joonised 44 ja 45).

Joonisel 46 on ära toodud erinevatel kogumisekraani ja nõela otsa vahekaugustel elektroformeeritud kiudude IP spektrid. Leiti, et kogumisekraani ja nõela otsa vahekaugust muutes, faaside osakaal tekkivas membraanis oluliselt ei muutu. Antud järeldus ühtib pinge

mõju uurimise järeldusega ning saame järeldada, et elektrivälja tugevus omab väiksemat mõju PVDF-i faasilisele koostisele ning mõjutab eelkõige kiudude morfoloogiat.

# Elektroformeerimise meetodil valmistatud polümeersete nanokiudmembraanide omaduste uurimine

Ingrid Vaas

## KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli uurida elektroformeerimise meetodi parameetrite mõju polüvinüleenfluoriidi (PVDF) polümeersete nanokiudude omadustele. Elektroformeerimise meetod on laialt kasutatav meetod erinevate polümeersete materjalide nanokiudude valmistamiseks elektrivälja toimetel.

Polümeerina kasutati PVDF-i kontsentratsioonide vahemikus 20% kuni 25% ning solvendina N,N-dimetüülformamiidi (DMF) ja atsetooni segu masside vahekorras 8:2. Teostati kuus erinevat eksperimentide seeriat, kus muudeti polümeerilahuse kontsentratsiooni, alalispinget (elektrivälja tugevust), polümeerilahuse etteandmiskiirust, nõela sisediaameetrit, kogumisekraani pöörlemiskiirust ning kogumisekraani ja nõela otsa vahelist kaugust.

Valmistatud polümeersete membraanide omadusi uuriti skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) ja infrapunaspetskoopia (IP spektroskoopia) meetoditega.

Leiti, et kui polümeerilahuse kontsentratsioon on liiga madal (20%), siis tekib kiududele palju sõlmesid. Samas liiga kõrge polümeerilahuse kontsentratsiooni (25%) korral sulasid kiud omavahel kokku. Soovitud struktuuriga defektivabad kiud tekkisid 22,5% PVDF DMF+atsetooni (8:2) polümeerilahuse elektroformeerimise korral. Elektroformeeritud membraanide IP spektrite analüüsil leiti, et suurendades PVDF kontsentratsiooni DMF+atsetoon (8:2) lahuses, vähenes  $\alpha$  ja  $\beta$  faasi osakaal ning suurenes  $\gamma$  faasi osakaal märgatavalt.

Teises eksperimentide seerias leiti, et suurendades pinget 10 kV-lt 16 kV-ni, vähenes tekkivate kiudude diameeter oluliselt ning kiududel esines osaline orientatsioon. Valmistatud membraanide IP spektrilt täheldati, et suurendades pinget, vähenes  $\alpha$  faasi osakaal, aga  $\beta$  ja  $\gamma$  faasi osakaalus muutusi ei leitud.

Kolmandas eksperimentide seerias muudeti polümeerilahuse etteandmiskiirust (0,25 ml h<sup>-1</sup>, 0,5 ml h<sup>-1</sup>, 1 ml h<sup>-1</sup>, 1,5 ml h<sup>-1</sup>). Leiti, et väiksemate polümeerilahuse etteandmiskiiruste korral tekkisid peenemad kiud ning tekkival membraanil esines vähem defekte. Nende IP spektrilt leiti, et suurendades polümeerilahuse etteandmiskiirust 0,25 ml h<sup>-1</sup> kuni 1 ml h<sup>-1</sup>,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  faasi osakaal märgatavalt ei muutunud. Samas leiti, et kui

polümeerilahuse etteandmiskiirust suurenes 1 ml h<sup>-1</sup>-is 1,5 ml h<sup>-1</sup>-ni, siis suurenes oluliselt  $\alpha$  faasi osakaal ning vähenes  $\beta$  faasi osakaal.

Neljandas eksperimentide seerias varieeriti nõela sisediameetrit (0,43 mm, 0,51 mm, 0,84 mm). Leiti, et vähendades nõela sisediameetrit, muutusid tekkivad kiud peenemaks. Mõõdetud membraanide IP spektrilt täheldati, et nõela diameetri vähenedes  $\alpha$  ja  $\gamma$  faasi osakaal märgatavalt ei muutunud, kuid  $\beta$  faasi osakaal suurenes.

Viiendas eksperimentide seerias leiti, et aeglasemalt pöörleva kogumisekraani korral esines tekkivas membraanis rohkem kokkusulanud kiudusid. Samuti leiti, et suurema pöörlemiskiiruse juures (1300 p min<sup>-1</sup>) olid membraanidel tekkivad kiud orienteeritud kollektori pöörlemise suunas. IP spektrilt täheldati, et kogumisekraani pöörlemiskiiruse suurenedes  $\alpha$  ja  $\gamma$  faasi osakaal vähenes ning  $\beta$  faasi osakaal kasvas.

Kuuendas eksperimentide seerias leiti, et suurendades nõela otsa kaugust kogumisekraanist 15 cm-lt 20 cm-le, tekis valmistatavale membraanile üha rohkem defektseid kohti (kokkusulanud kiudusid). Nende IP spektreid analüüsides täheldati, et kogumisekraani ja nõela otsa vahekaugust muutes, faaside osakaal tekkivas membraanis oluliselt ei muutunud.

Arvestades erinevate elektroformeerimise meetodi parameetrite mõju valmistatud polümeersetele nanokiudmembraanide omadustele leiti, et kõige ühtlasemad ning defektivabamad kiud saadakse järgmistel elektroformeerimise parameetritel: 22,5% PVDF polümeerilahus DMF+atsetoon (8:2) segus, elektroformeerimisel raketatav pinge 16 kV, polümeerilahuse etteandmiskiirus 0,5 ml h<sup>-1</sup>, kogumisekraani pöörlemiskiirus 1100 p min<sup>-1</sup>, nõela sisediameeter 0,43 mm ning nõela otsa ja kogumisekraani vaheline kaugus 15 cm. Leiti, et  $\beta$  faasi osakaal valmistatavas membraanis on kõige suurem elektroformeerimise parameetrite juures, mille korral tekkisid ilusad defektivabad kiud. Membraanidel, kus esines defekte kokkusulanud kiudude näol, vähenes  $\beta$  faasi osakaal märgatavalt.

# Characterization of nanofibrous polymer membranes prepared by using the electrospinning method

Ingrid Vaas

## SUMMARY

In the present work the influence of different electrospinning process parameters was investigated on the morphology and properties of the electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibers. In the electrospinning process the nanofibers are created through an electrically charged jet of polymer solution or melt.

Polymer solutions were prepared from polyvinylidene fluoride (PVDF, Fluka) as the polymer and N,N-dimethylformamide (DMF, Fluka) and acetone (Sigma-Aldrich) in 8:2 (w:w) mixture as the solvents. Six different experimental series were conducted, where the concentration of polymer solution, voltage (electric field strength), solution feed rate, inside diameter of the needle, rotation speed of collector, and distance between the needle tip and collector were varied.

The electrospun PVDF membranes were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR spectroscopy) methods.

It was found, that beaded fibers were electrospun when polymer concentration was too low (20%). In the case of high polymer concentration (25%), electrospun fibers started to merge together, producing defects on the polymer membrane. Fibers without visible defects were electrospun from polymer solution with concentration of 22.5% in DMF+acetone (8:2) mixture. It was found based on IR spectra that, in the case of higher PVDF concentrations, the  $\gamma$  phase content increased and  $\alpha$  and  $\beta$  phase contents decreased.

In the second series, the applied voltage was increased from 10 kV to 16 kV. By increasing the applied voltage the average fiber diameter for electrospun fibers decreased and had some degree of orientation. Based on IR spectra, the fraction of  $\alpha$  phase decreases by increasing the applied voltage, but  $\beta$  and  $\gamma$  phase fractions stay constant.

In the third series, the PVDF solution feed rate was varied (0.25 ml h<sup>-1</sup>, 0.5 ml h<sup>-1</sup>, 1 ml h<sup>-1</sup>, 1.5 ml h<sup>-1</sup>). It was found, that by decreasing the solution feed rate, the electrospun fiber diameters decreased and lesser defects on the membranes were observed. Also by increasing polymer solution feed rate from 0.25 ml h<sup>-1</sup> to 1 ml h<sup>-1</sup>,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phase content stayed constant, but by increasing the PVDF solution feed rate from 1 ml h<sup>-1</sup> to 1.5 ml h<sup>-1</sup>, noticeable increase in the fraction of the  $\alpha$  phase content was observed.

In the fourth series, the inside diameter of needle was varied (0.43 mm, 0.51 mm, 0.84 mm). It was found, that by decreasing the inside diameter of the needle, fiber diameter also decreased. From IR spectra it can be seen that by decreasing the diameter of needle,  $\alpha$  and  $\gamma$  phase content, stayed constant, but  $\beta$  phase content increased.

In the fifth series, the collector rotation speed was varied. It was found that fibers merge together at slower rotating speeds of the collector. At higher speed rates (1300 rpm) the fibers were aligned in the rotation direction. From IR spectra it can be seen that by increasing the rotating speed of the collector, the  $\alpha$  and  $\gamma$  phase contents decreased and  $\beta$  phase content increased.

In the sixth series the distance between the needle tip and collector was changed from 15 cm to 20 cm. At longest distance of 20 cm, the fibers merge together. From IR spectra it can be seen that changing the distance does not cause visible changes in the contents of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases.

Taking into account, influence of different electrospinning parameters on fibers morphology, it was found that homogenous fibers without defects can be electrospun from the polymer solution with the following parameters: PVDF concentration of 22.5% in DMF+acetone (8:2) mixture, voltage of 16 kV, solution feed rate of 0.5 ml h<sup>-1</sup>, collector rotating speed of 1100 rpm, inside diameter of needle 0.43 mm, and distance of 15 cm between needle tip and collector. It was also found, that  $\beta$  phase content is the biggest for the electrospun membranes, where no defects occur.

## KASUTATUD KIRJANDUS

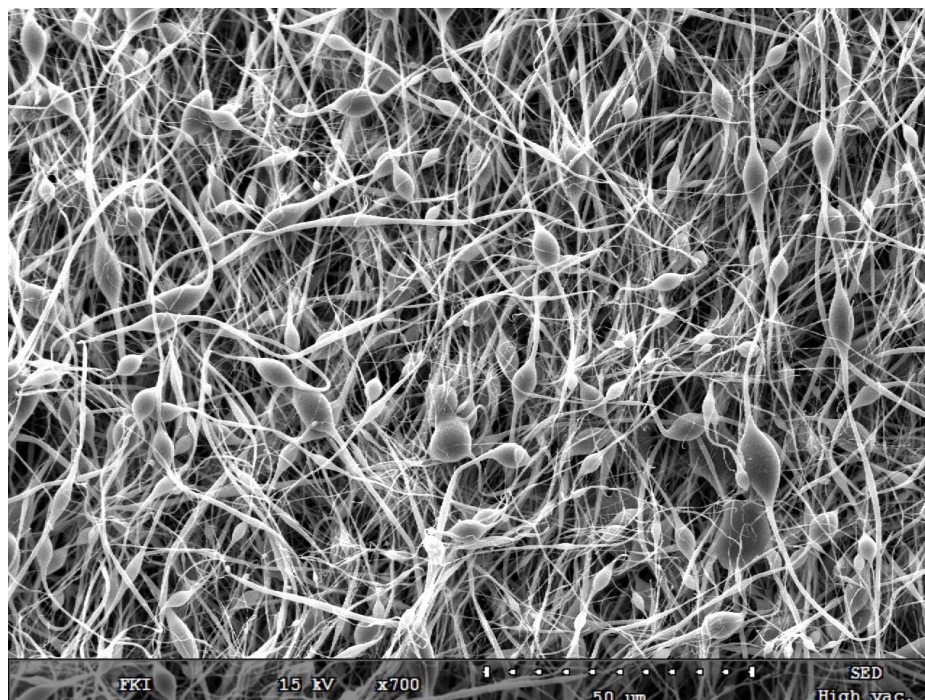
1. N. Bhardwaj, C. S. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 325-347.
2. K. Garg, G. L. Bowlin, Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics* 5, (2011), 13403-13421.
3. W. J. Morton, US patent 705,691, 1902.
4. A. Formhals, US patent 1,975,504, 1934.
5. A. Formhals, US patent 2,160,962, 1939.
6. A. Formhals, US patent 2,187,306, 1940.
7. A. Formhals, US patent 2,323,025, 1943.
8. A. Formhals, US patent 2,349,950, 1944.
9. D. Li, Y. Xia, Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?, *Adv. Mater.* 16 (14) (2004) 1151-1170.
10. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. Teo, T. Lim and Z. Ma, An introduction to electrospinning and nanofibers, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, 2005.
11. S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. Ko, Regeneration of bombyx mori silk by electrospinning – part 1: processing parameters and geometric properties. *Polymer* 44 (2003) 5721-5727.
12. J. M. Dietzel, J. Kleinmeyer, D. Harris and N. Tan, C. Bick, The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* 42 (2001) 261-272.
13. J. Zeng, X. Xu, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, X. Jing, Biodegradable electrospun fibers for drug delivery. *J. Control. Release* 92 (2003) 227-231.
14. H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* 40 (1999) 4585-4592.
15. G. Taylor, Disintegration of water drops in an electric field. *Proc. R. Soc. Lond. A* 280 (1964) 383-397.
16. X. Y. Yuan, Y. Y Zhang, C. H. Dong, J. Sheng, Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polym. Int.* 53 (2004) 1704-1710.
17. S. Megelski, J. S Stephens, D. B Chase, J. F. Rabolt, Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules* 35 (2002) 8456-8466.



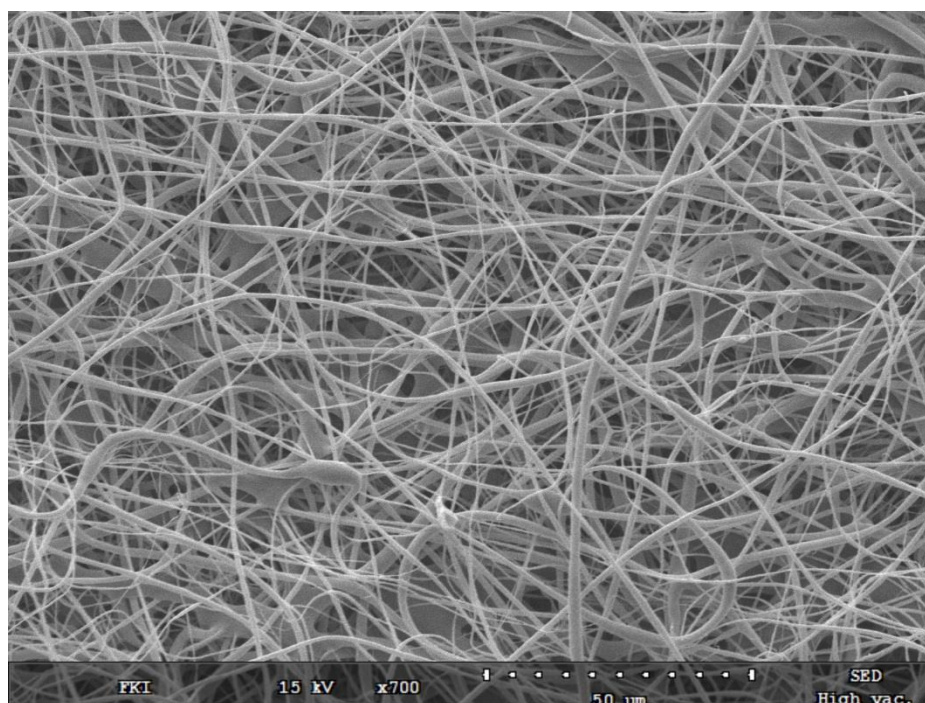
18. J. M. Deitzel, W. Kosik, S. H. McKnight, N. C. B. Tan, J. M. DeSimone, S. Crette, Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry. *Polymer* 43 (2002) 1025-1029.
19. S. L. Zhao, X. H. Wu, L. G. Wang, Y. Huang, Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/ tetrahydrofuran solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 242-246.
20. E. D. Boland, G. E. Wnek, D. G. Simpson, K. J. Palowski, G. L. Bowlin, Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic processing techniques: a study of poly(glycolic acid) electrospinning. *J. Macromol. Sci. Pur. Appl. Chem.* A38(12) (2001) 1231-1243.
21. J. A. Matthews, G.E. Wnek, D.G. Simpson, G. L. Bowlin, Electrospinning of collagen nanofibers. *Biomacromolecules* 3(2) (2002) 232-238.
22. Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 2223-2253.
23. C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules* 37 (2004) 573-578.
24. P. K. Baumgarten, Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *J Colloid. Interface Sci.* 36 (1971) 71-79.
25. M. Khil, D. Cha, H. Kim, I. Lim, N. Bhattarai, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* 67B (2003) 675.
26. N. Kattamuri, J. H. Shin, B. Kang, C. G. Lee, J. K. Lee, C. Sung, Development and surface characterization of positively charged fibers. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 4531-4539.
27. D. Aussawasathien, J. H. Dong, L. Dai, Electrospun polymer nanofiber sensors. *Synthetic Metals* 154(1-3) (2005) 37-40.
28. R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J. H. Wendorff, Nanoprocessing of polymers: application in medicine, sensors, catalysis, photonics. *Polymers of Advanced Technologies* 16(2-3) (2005) 276-282.
29. B. Ding, J. Gong, J. Kim, S. Shiratori, Polyoxometalate nanotubes from layer-by-layer coating and thermal removal of electrospun nanofibers. *Nanotechnology* 16(6) (2005) 785-790.
30. H. Q. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, H. G. Craighead, Polymeric nanowire chemical sensor. *Nano Letters* 4(4) (2004) 671-675.
31. S. S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 164 (2007) 351-364.

32. J. Zheng, A. He, J. Li, C. C. Han, Polymorphism control of poly(vinylidene fluoride) through electrospinning. *Macromol. Rapid Comm.* 28 (2007) 2159-2162.
33. A. J. Lovinger, Poly(vinylidene fluoride). Development in crystalline polymers-1, D. C. Bassett, Applied Science Publishers, London 1982, pp. 195-198.
34. K. Thasiro, Crystal structure and phase transition of PVDF and related copolymers, in *ferroelectric polymers; chemistry, physics and applications*, New York, Marcel Dekker, 1995, p. 63-65.
35. G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, S. C. Roth, Electricfieldinduced phase changes in poly(vinylidene flouride). *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 4998-5002.
36. R. Gregorio, E. M. Ueno, Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *J. Mater.* 34 (1999) 4489-4500.
37. T. Theophanides, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, InTech, 2012, p. 249-252.
38. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. Second edition., New York: Taylor & Francis Group, 2011.
39. B. Marcel, W. B. Euler, Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. *J. App. Polym. Sci.* 89 (2002) 1093-1100.
40. P. Hawkes, J. Spence, *Science of Microscopy*, Berlin: Springer-Verlag, 2008. pp. 133-155.
41. A. L. Andradý, *Science and technology of polymer nanofibers*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

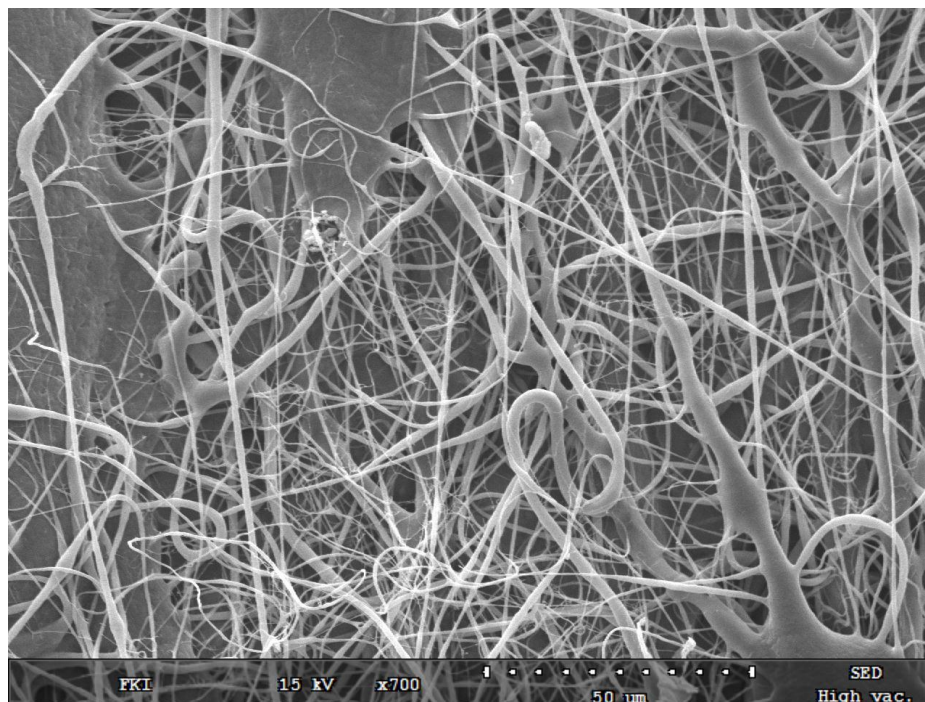
## LISAD



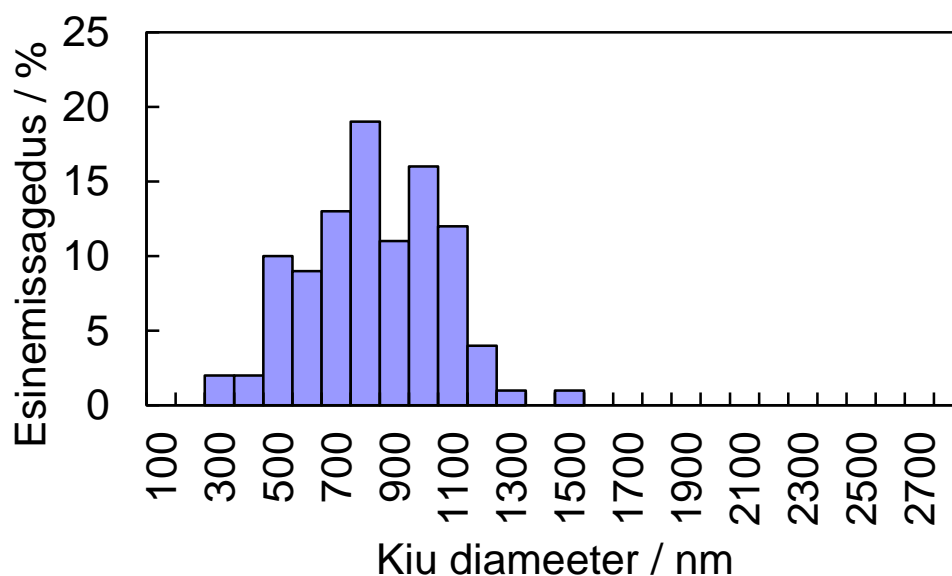
Joonis 3. SEMi pilt 20% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



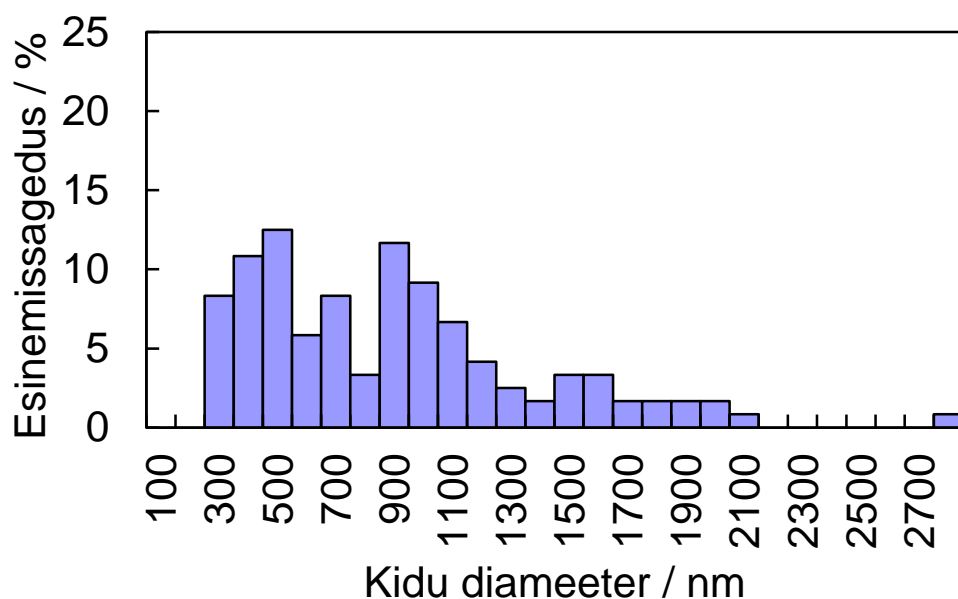
Joonis 4. SEMi pilt 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



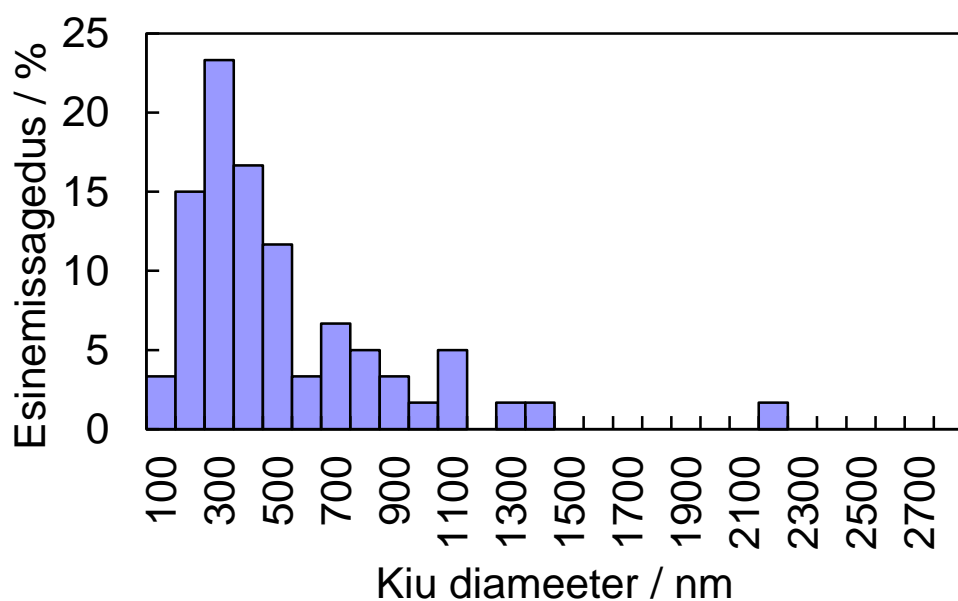
Joonis 5. SEMi pilt 25% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



Joonis 6. 20% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

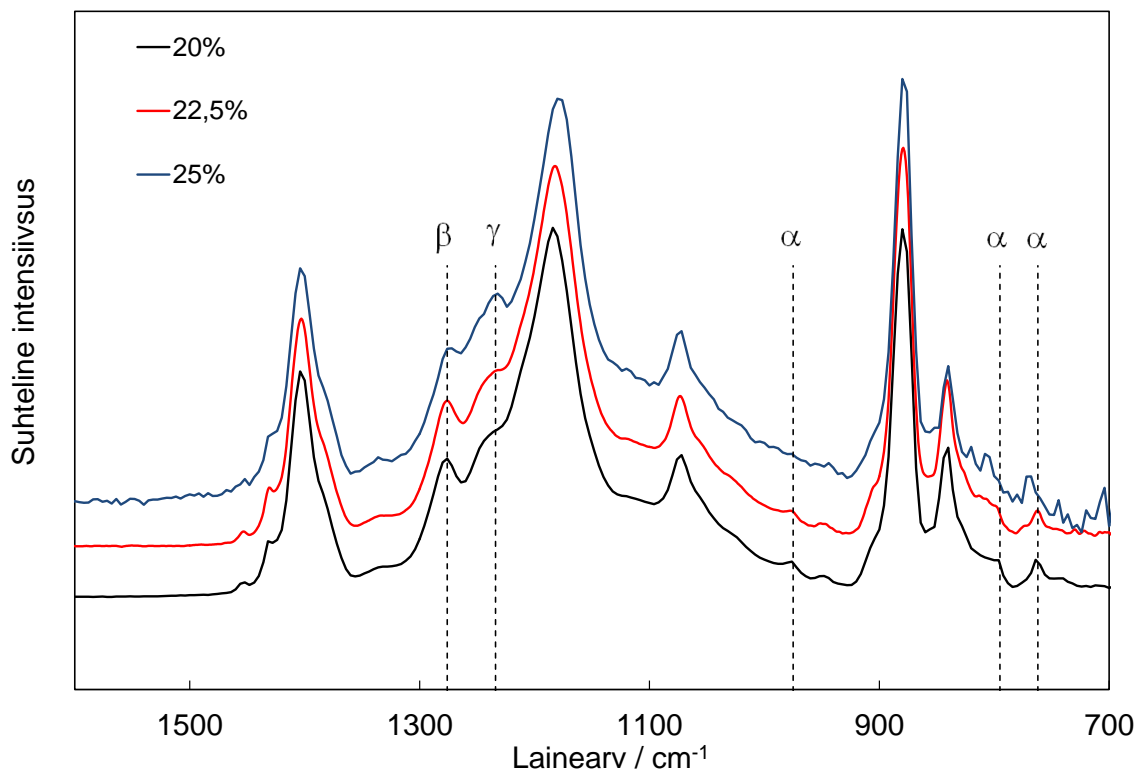


Joonis 7. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

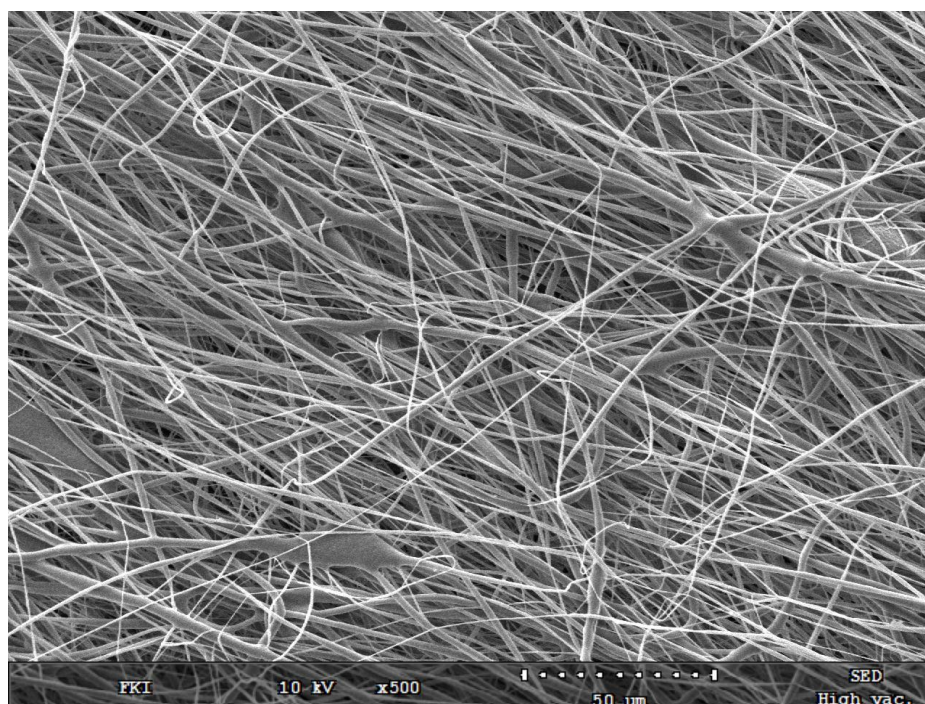


Joonis 8. 25% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

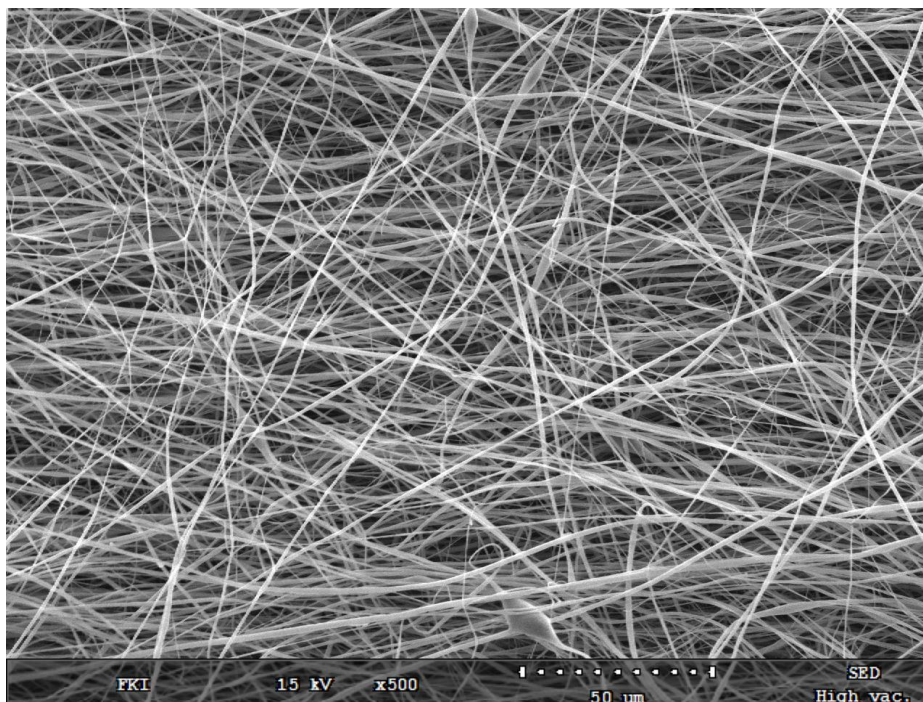




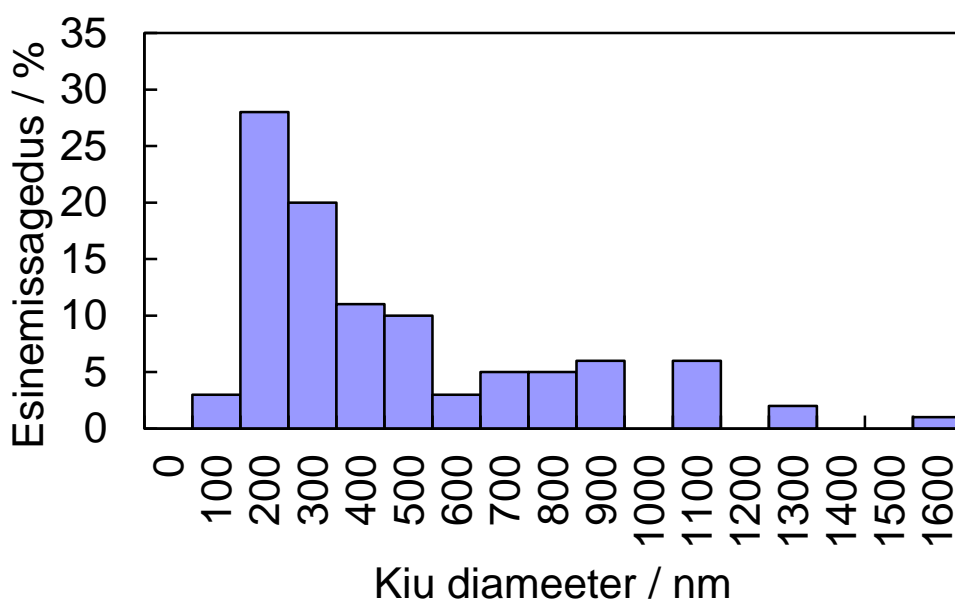
Joonis 9. IP spektrid erinevate PVDF lahuse kontsentratsioonide korral DMF+atsetoon 8:2 segu elektroformeerimisel valmistatud membraanidest vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV, polümeerilahuse etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



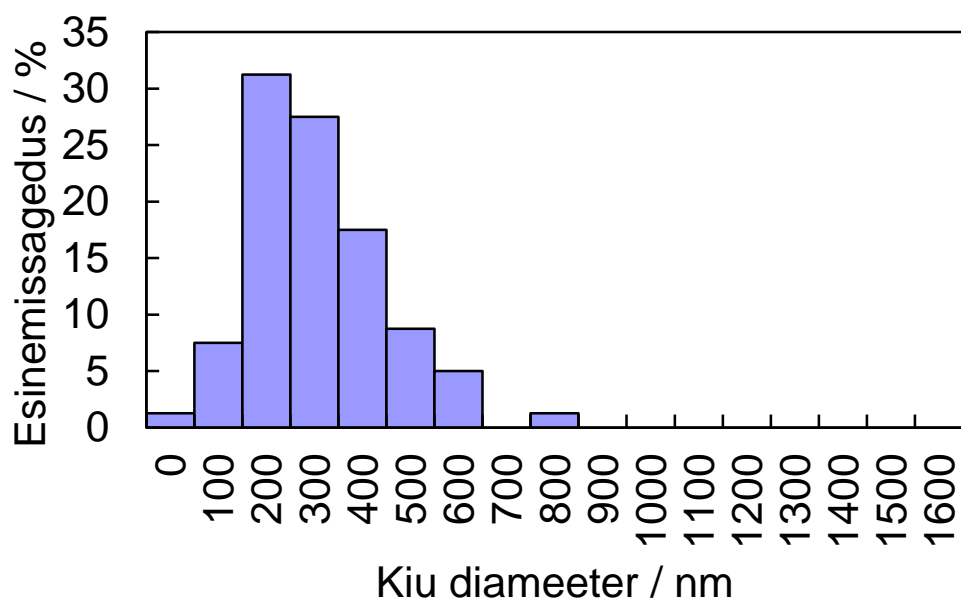
Joonis 10. SEMi pilt 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 10$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



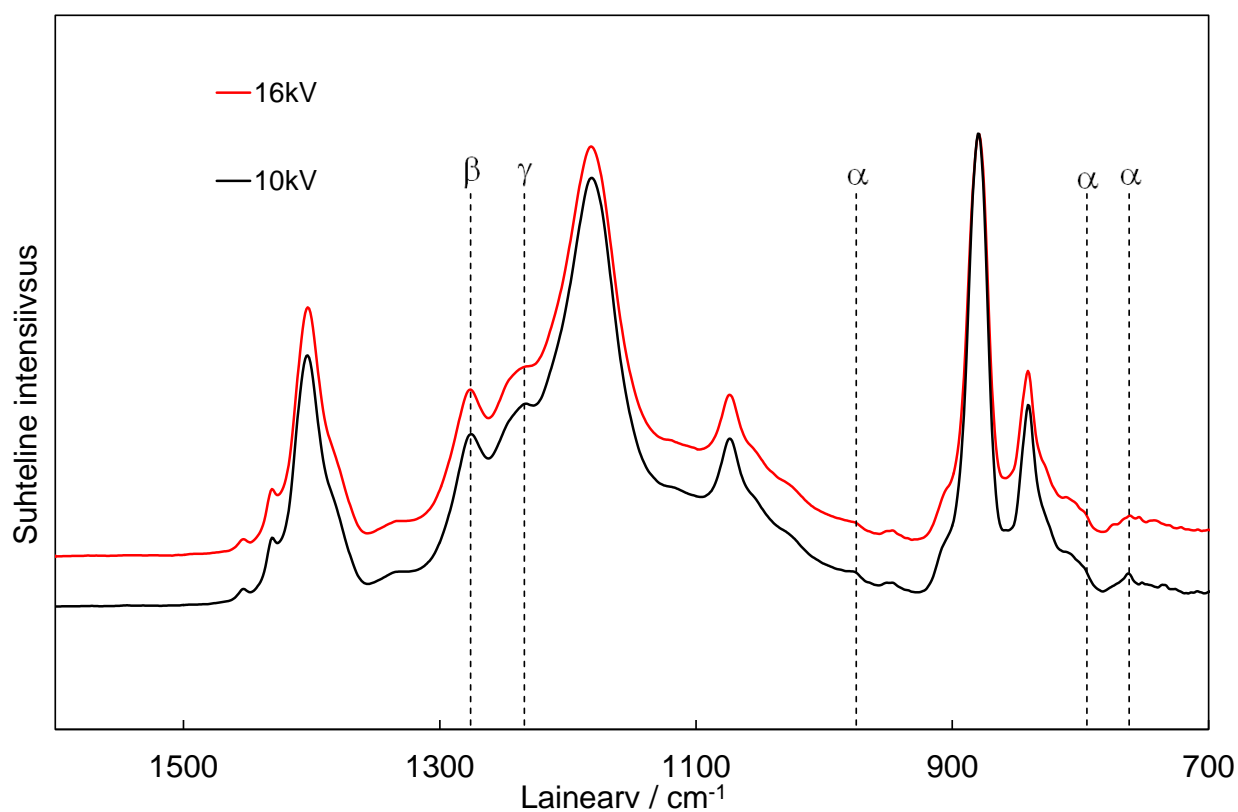
Joonis 11. SEMi pilt 22,5% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



Joonis 12. 22,5% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 10$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

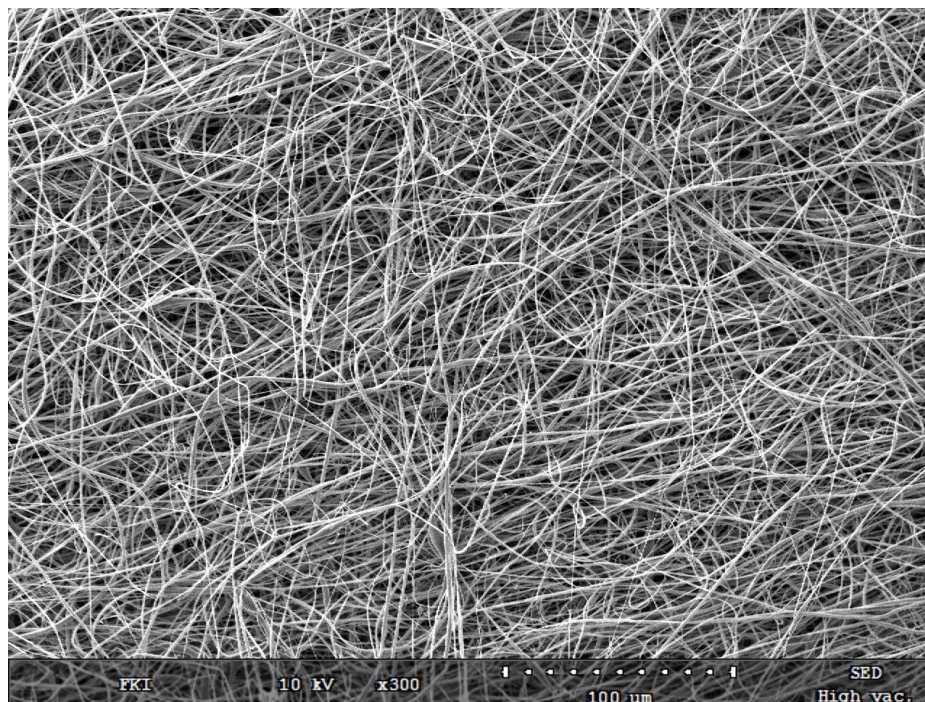


Joonis 13. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

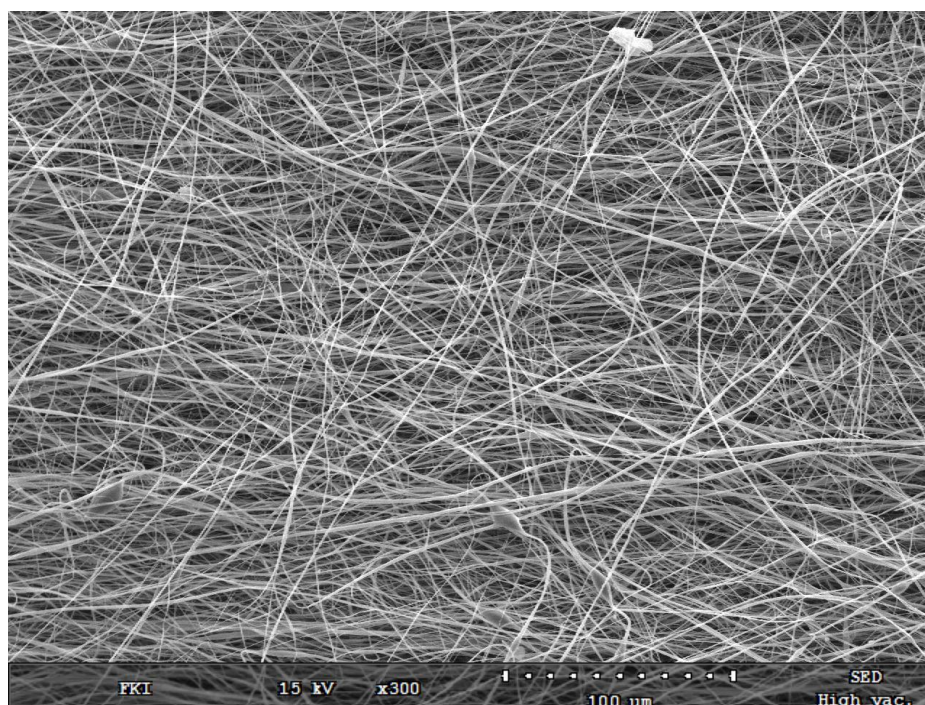


Joonis 14. IR spektrid erinevatel pingetel elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanidest; 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



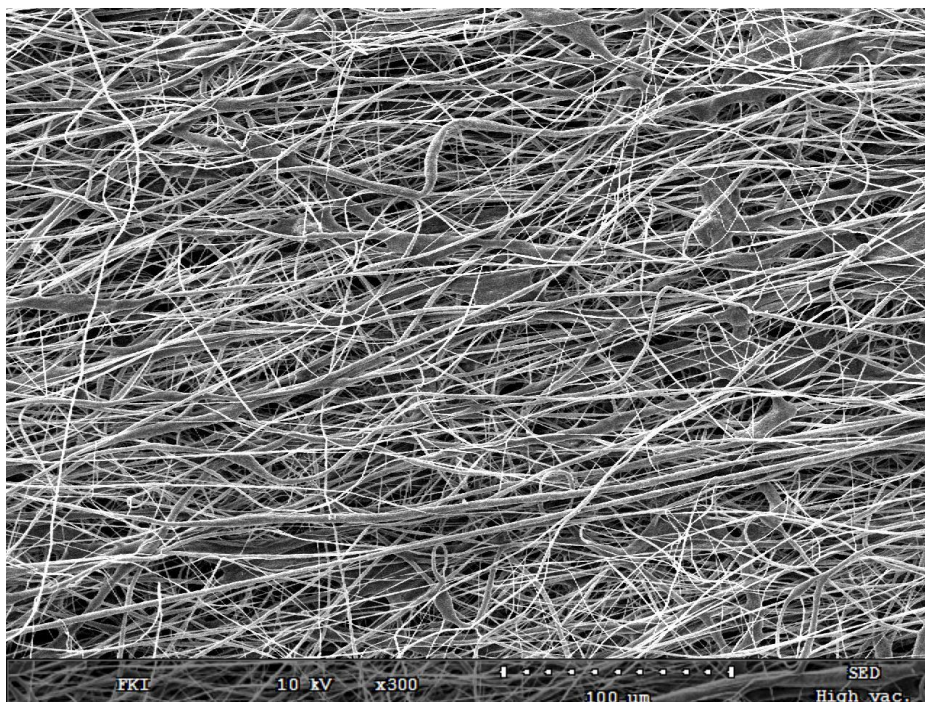


Joonis 15. SEMi pilt 22,5% PVDF lahuses DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,25 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

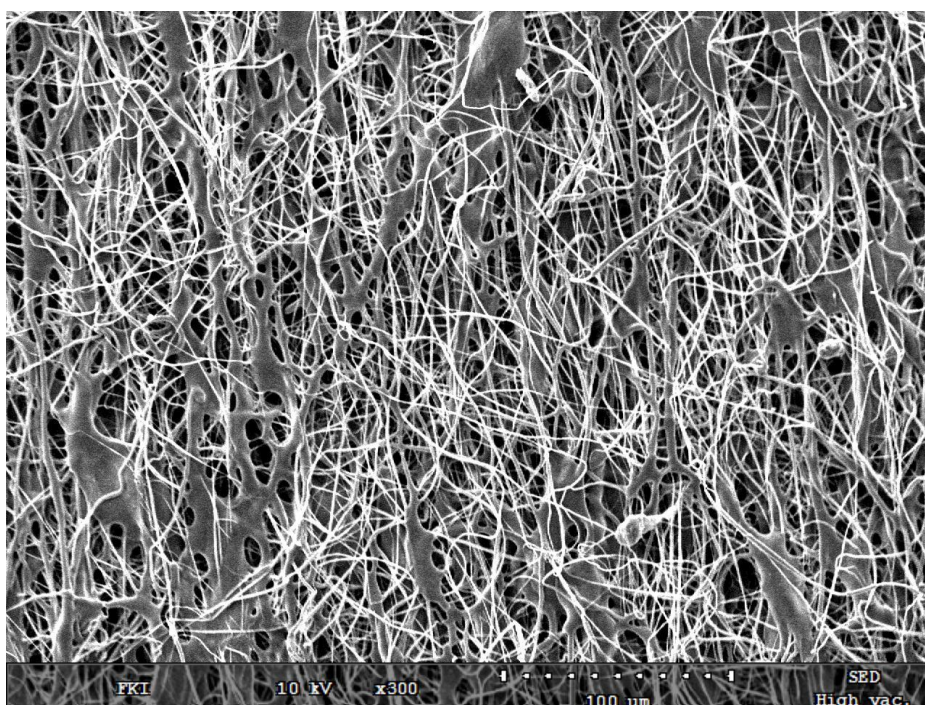


Joonis 16. SEMi pilt 22,5% PVDF lahuses DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

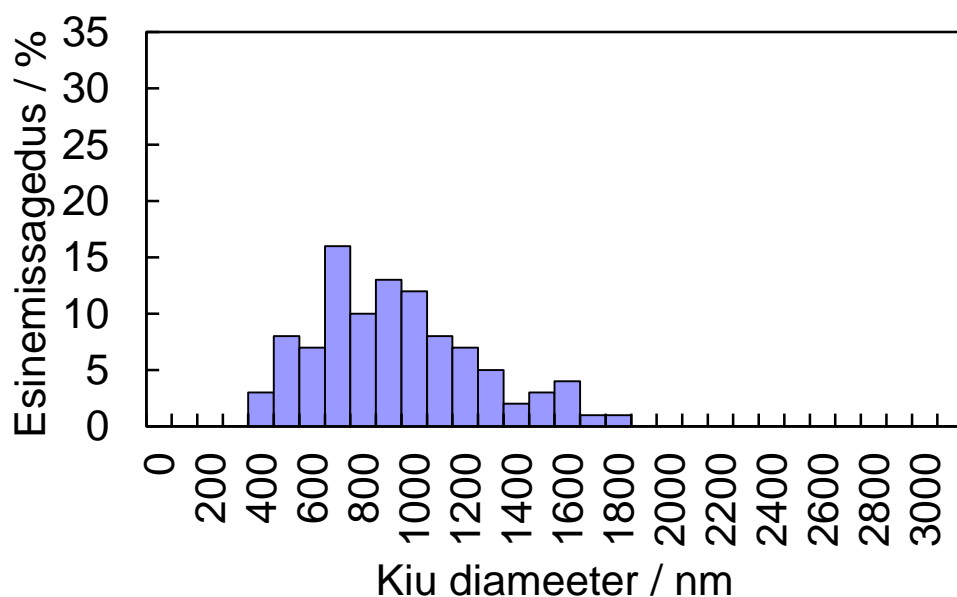




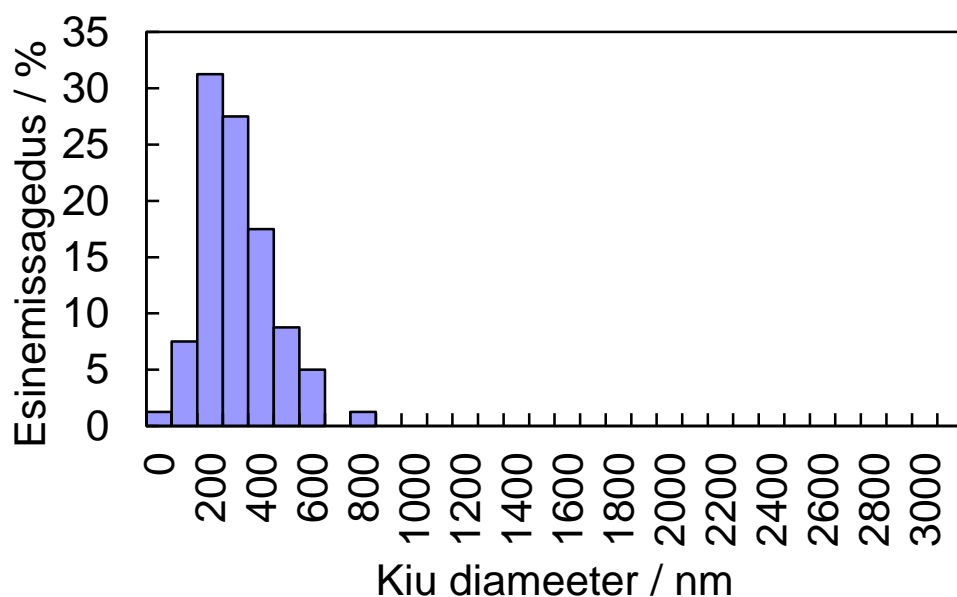
Joonis 17. SEM-i pilt 22,5% PVDF lahuses DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



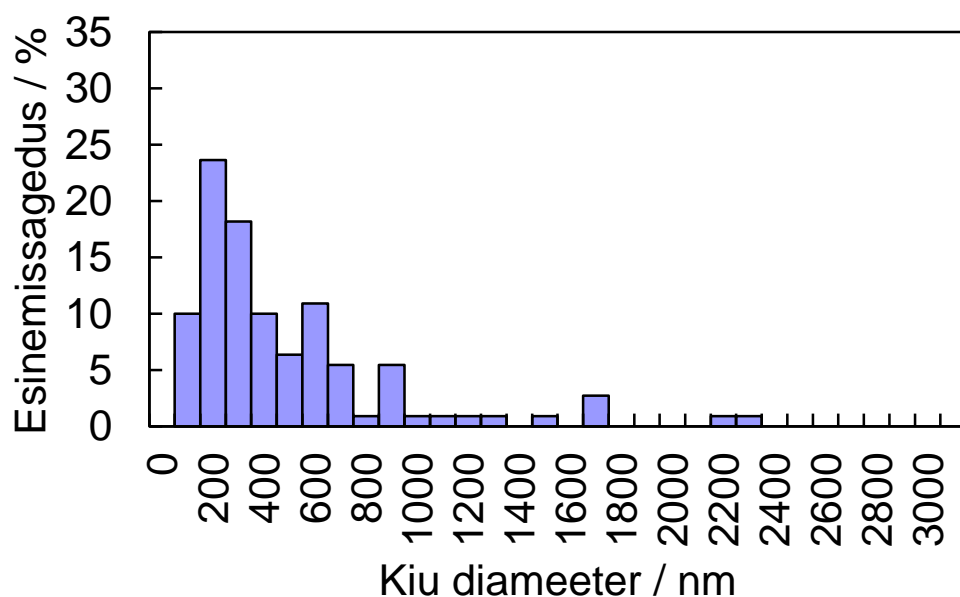
Joonis 18. SEM-i pilt 22,5% PVDF lahuses DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



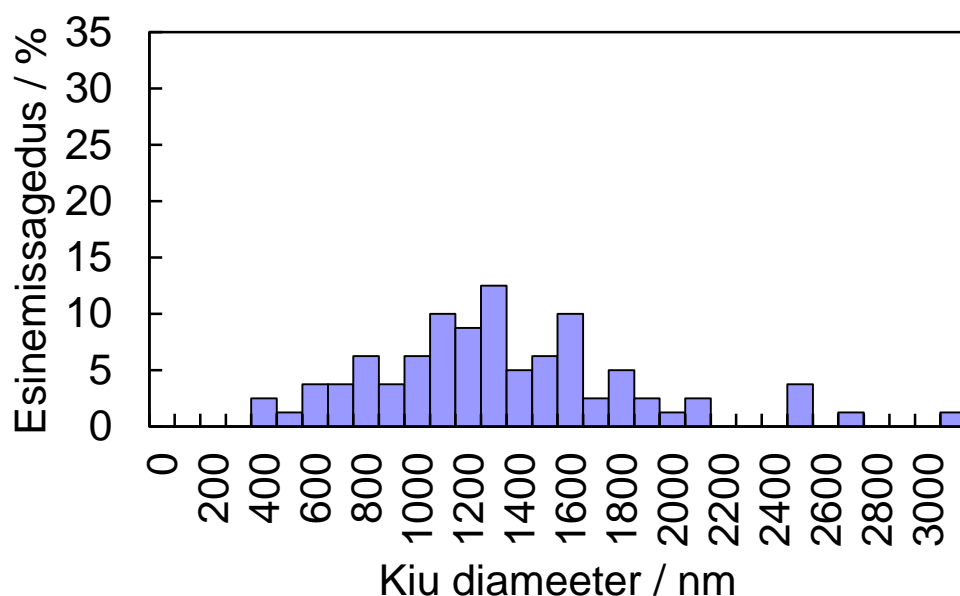
Joonis 19. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,25 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



Joonis 20. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

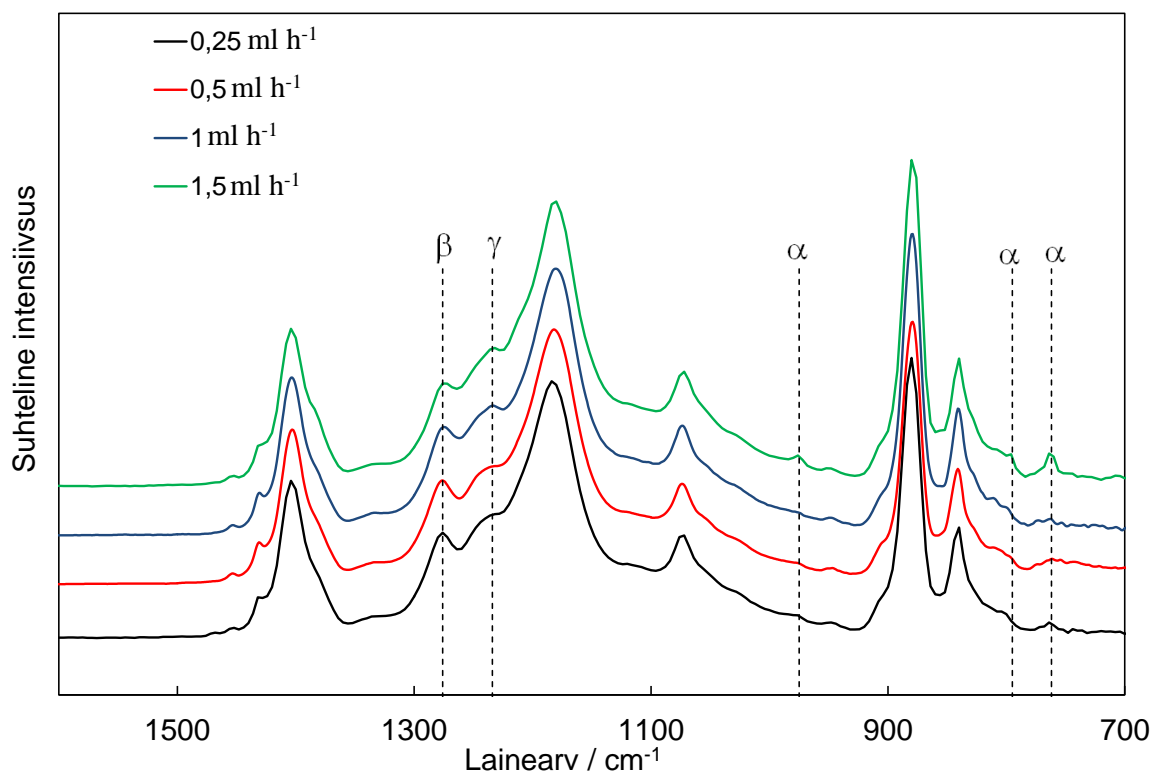


Joonis 21. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

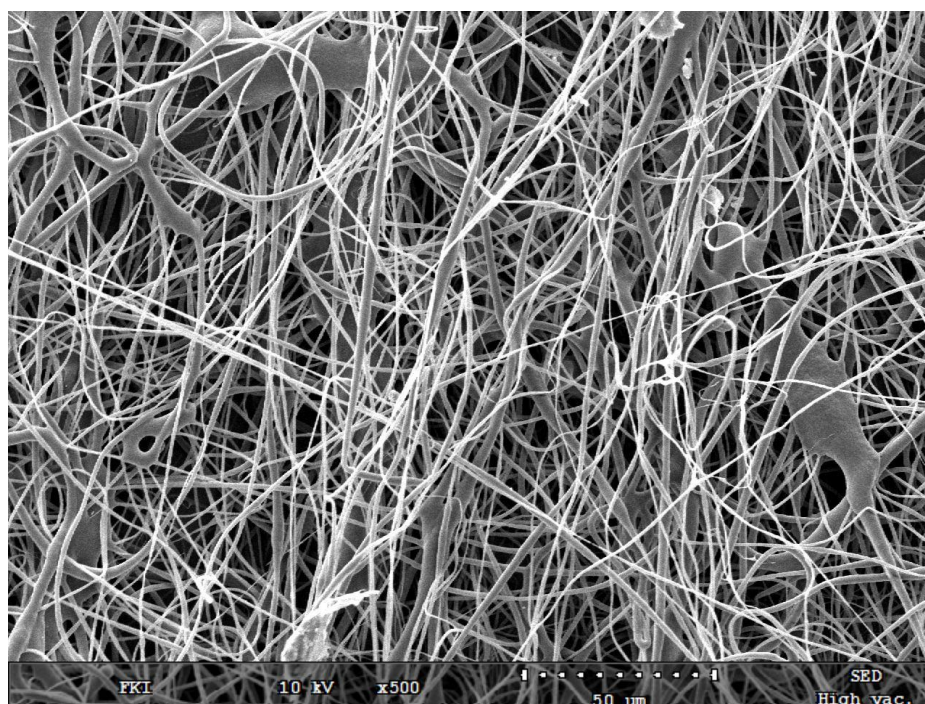


Joonis 22. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

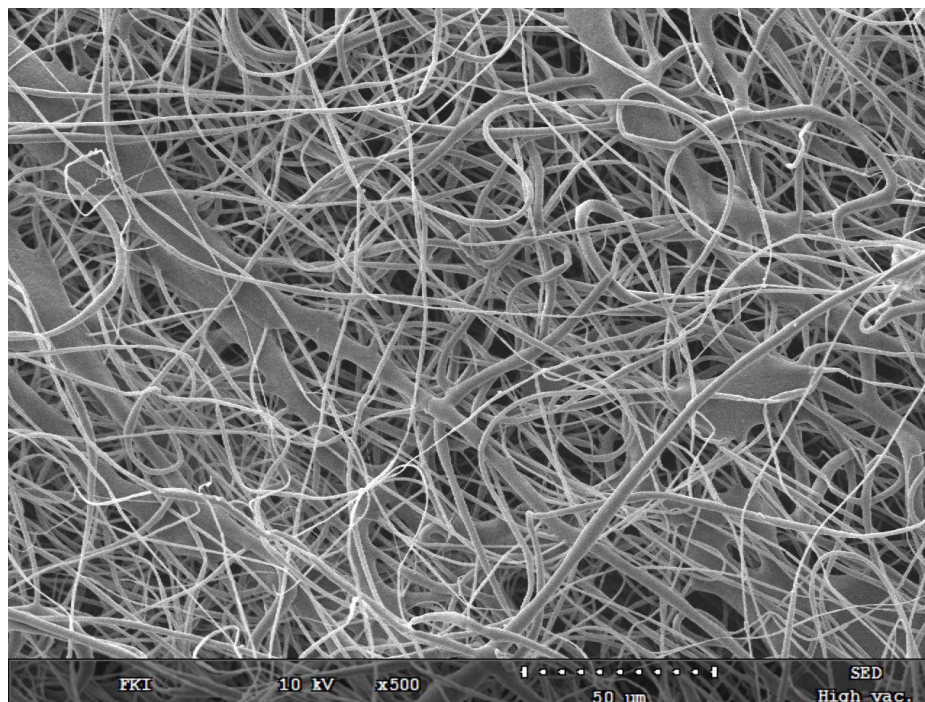




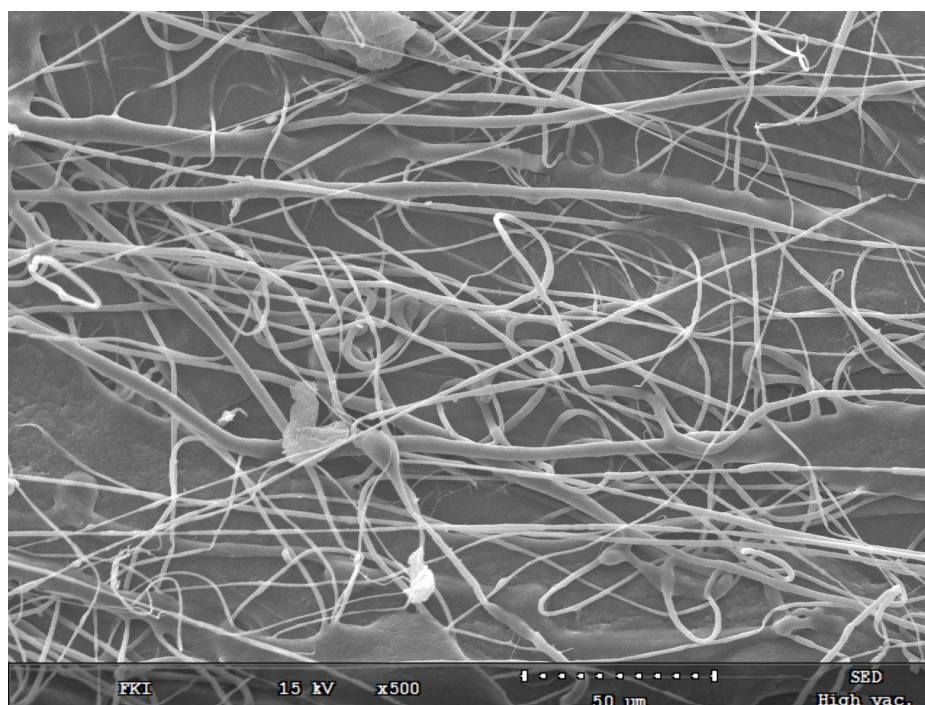
Joonis 23. IP spektrid erinevatel polümeerilahuse etteandmiskiirustel elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanidest; 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100$  p  $\text{min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43$  mm.



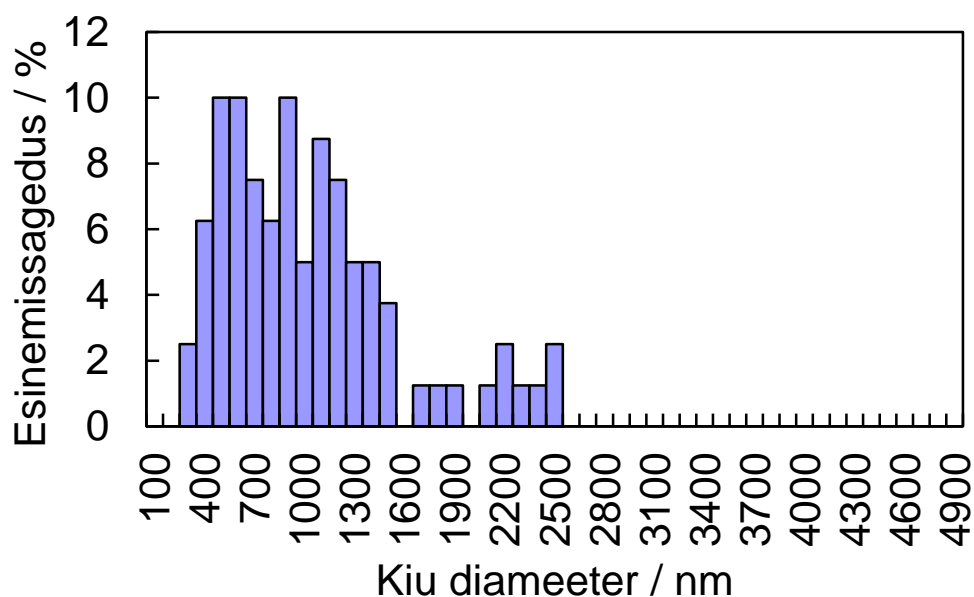
Joonis 24. SEMi pilt 25% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 20$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5$  ml  $\text{h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100$  p  $\text{min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43$  mm.



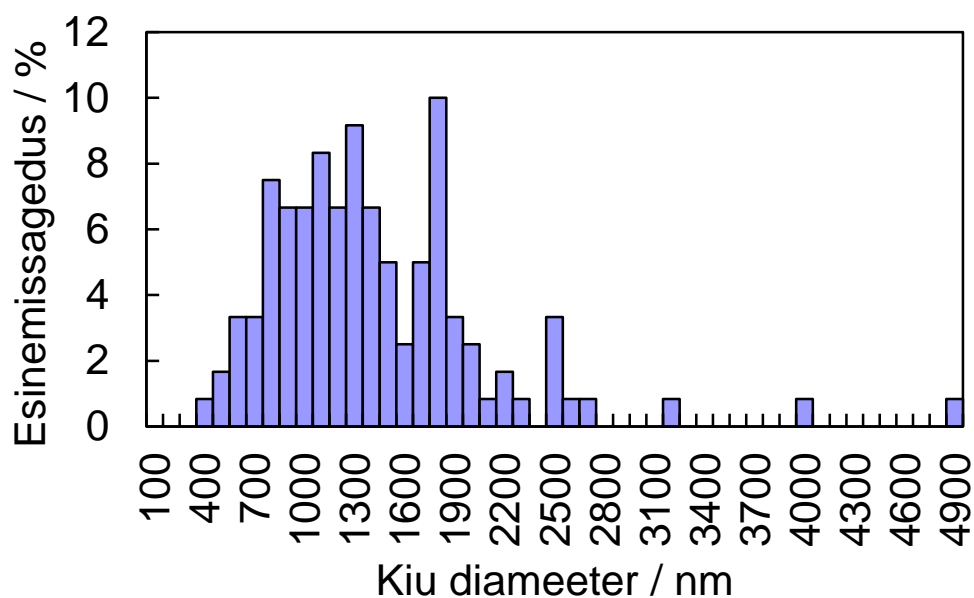
Joonis 25. SEMi pilt 25% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 20$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,51 \text{ mm}$ .



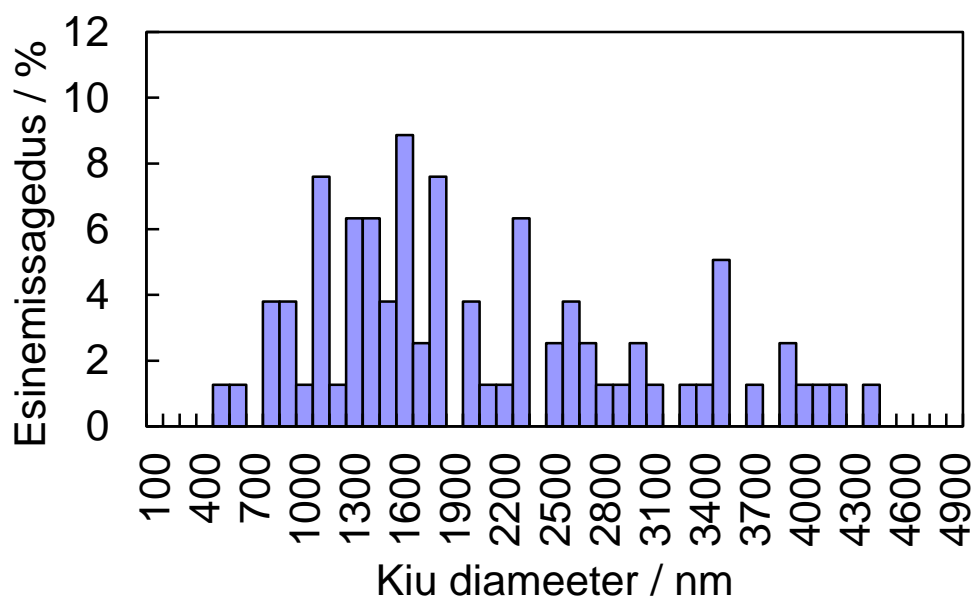
Joonis 26. SEMi pilt 25% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 20$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,84 \text{ mm}$ .



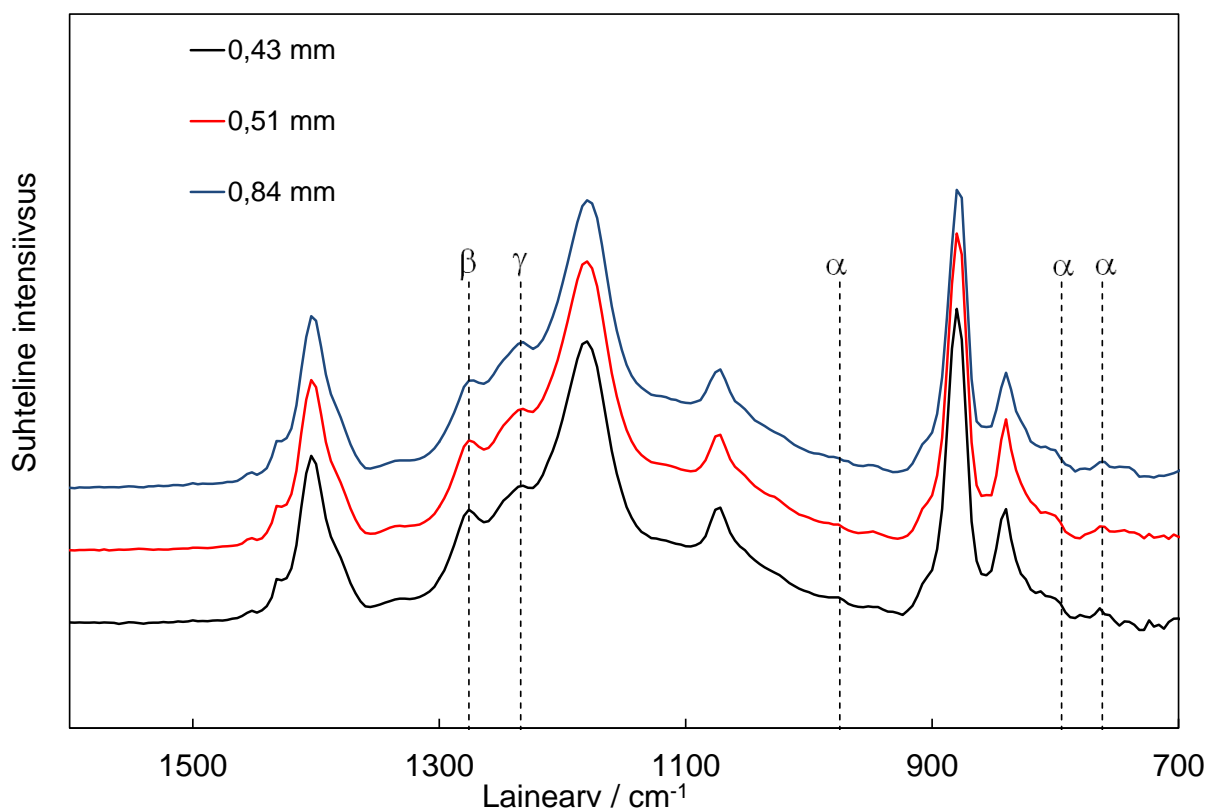
Joonis 27. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



Joonis 28. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,51 \text{ mm}$ .

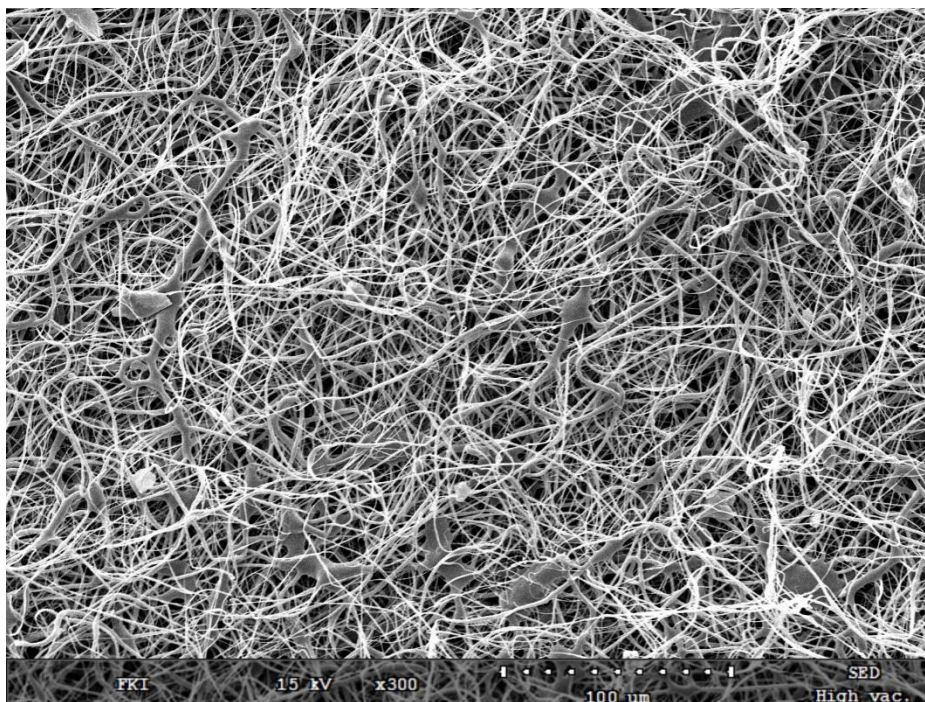


Joonis 29. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,84$  mm.

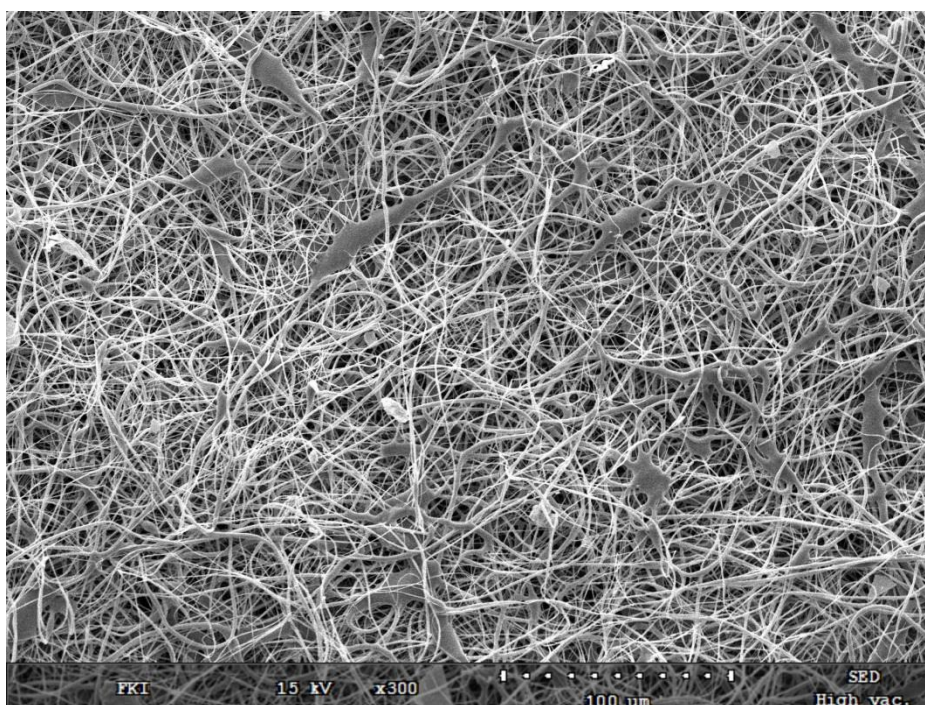


Joonis 30. IR spektrid erinevatel nõela sisediameetritel elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanidest; 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ .



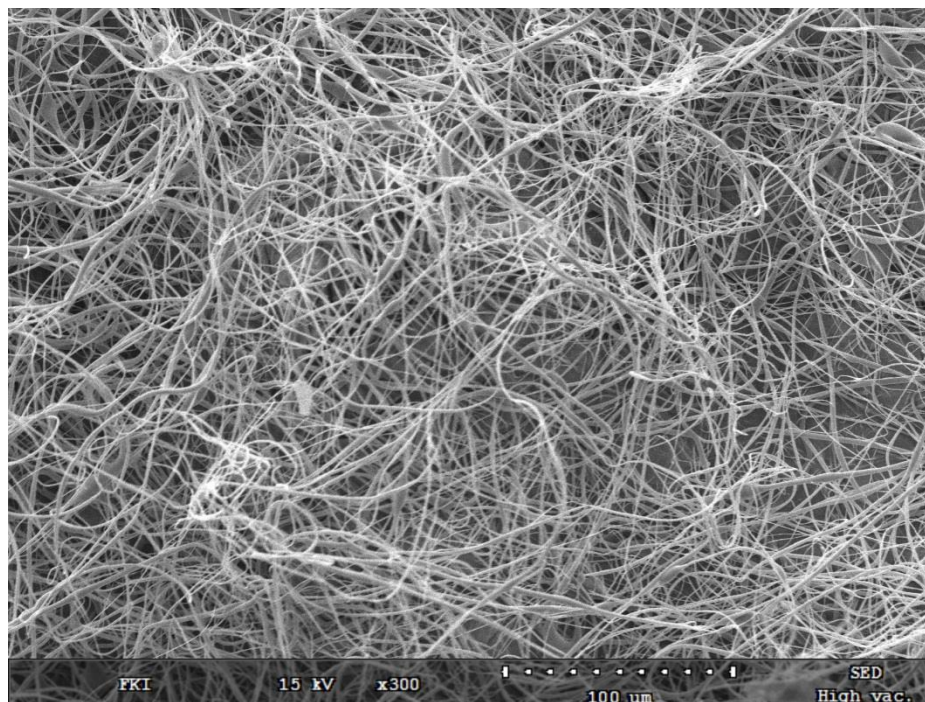


Joonis 31. SEM-i pilt 22,5% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $500 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

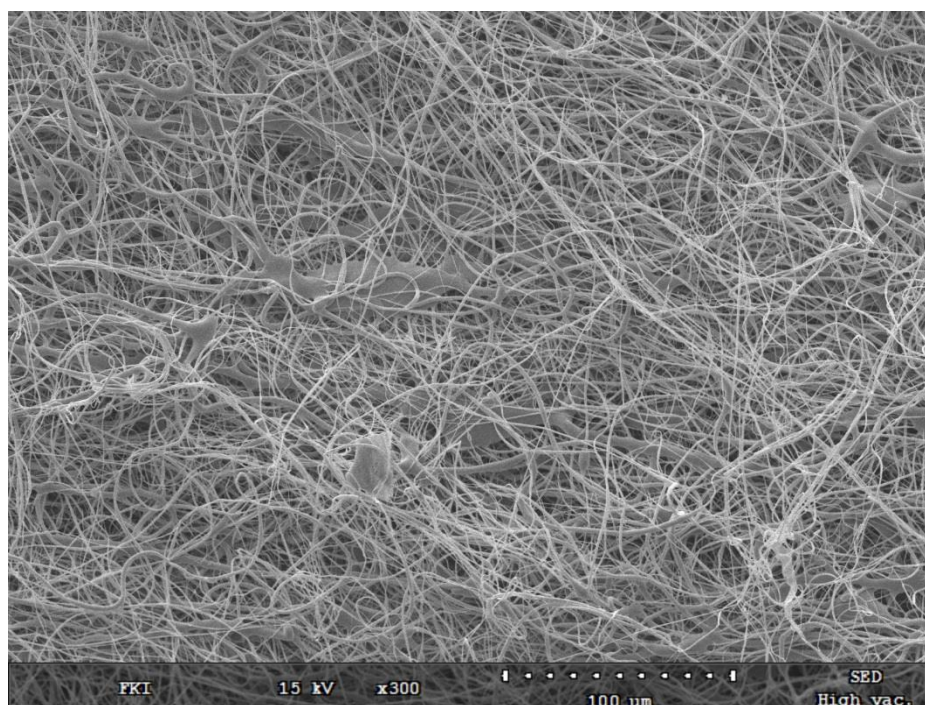


Joonis 32. SEM-i pilt 22,5% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $700 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

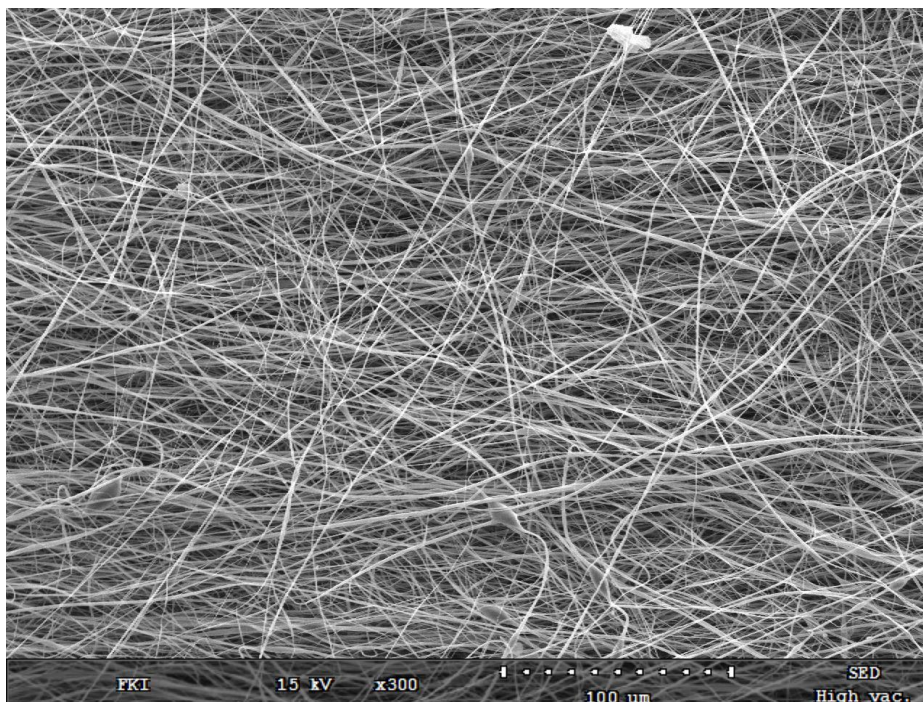




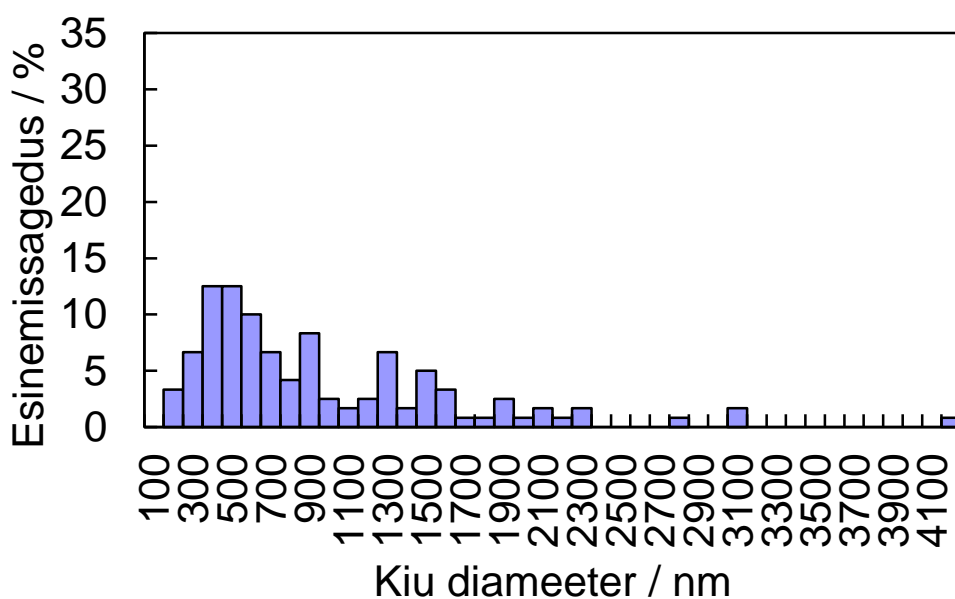
Joonis 33. SEMi pilt 22,5% PVDF lahuses DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $900 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



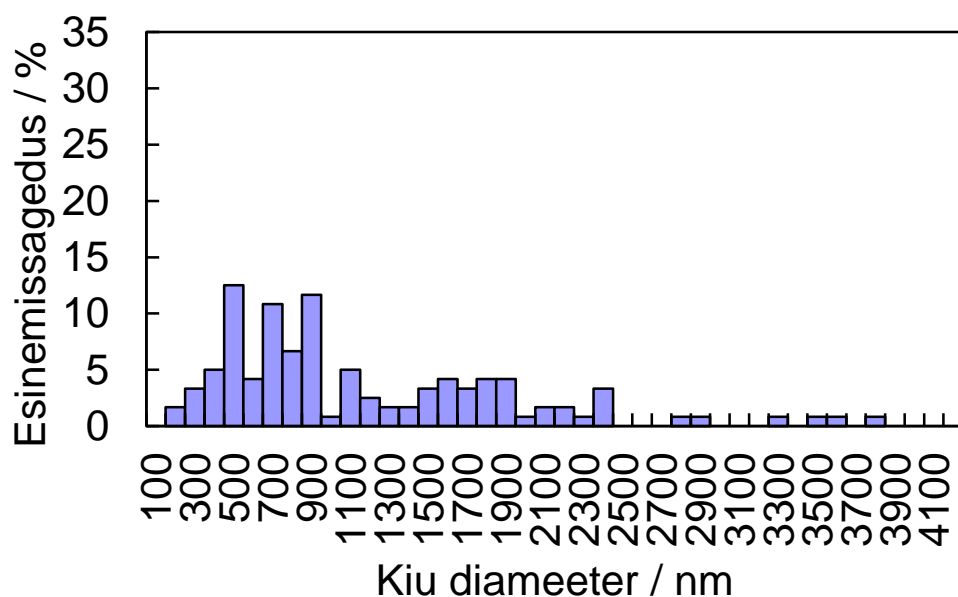
Joonis 34. SEMi pilt 22,5% PVDF lahuses DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



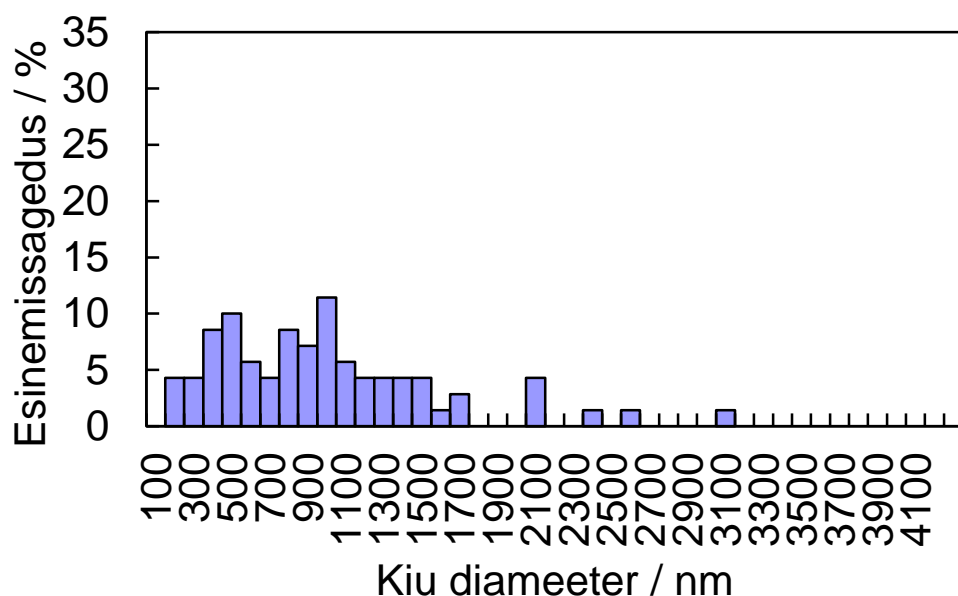
Joonis 35. SEMi pilt 22,5% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameer 0,43 mm.



Joonis 36. 22,5% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $500 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameer 0,43 mm.

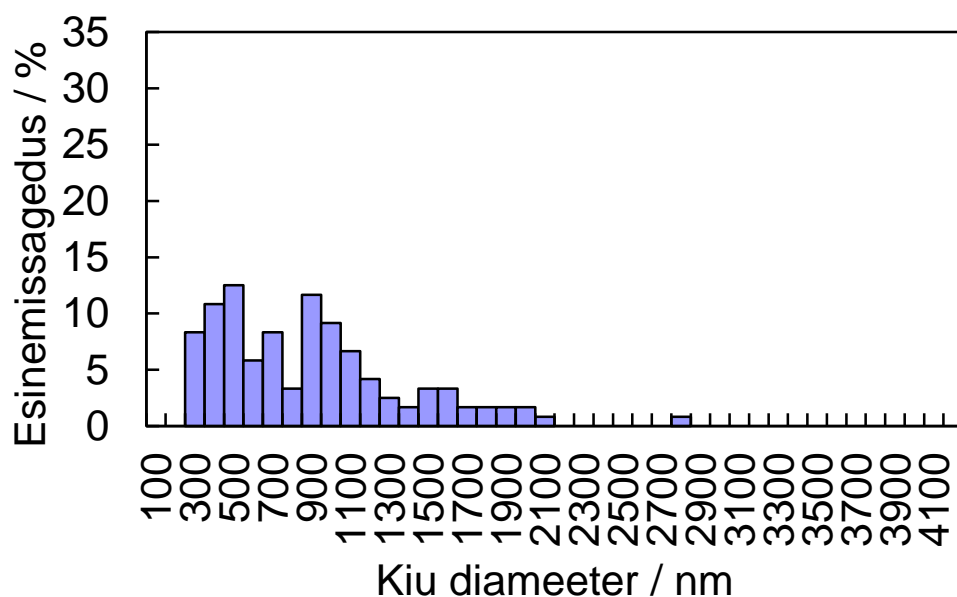


Joonis 37. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $700 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

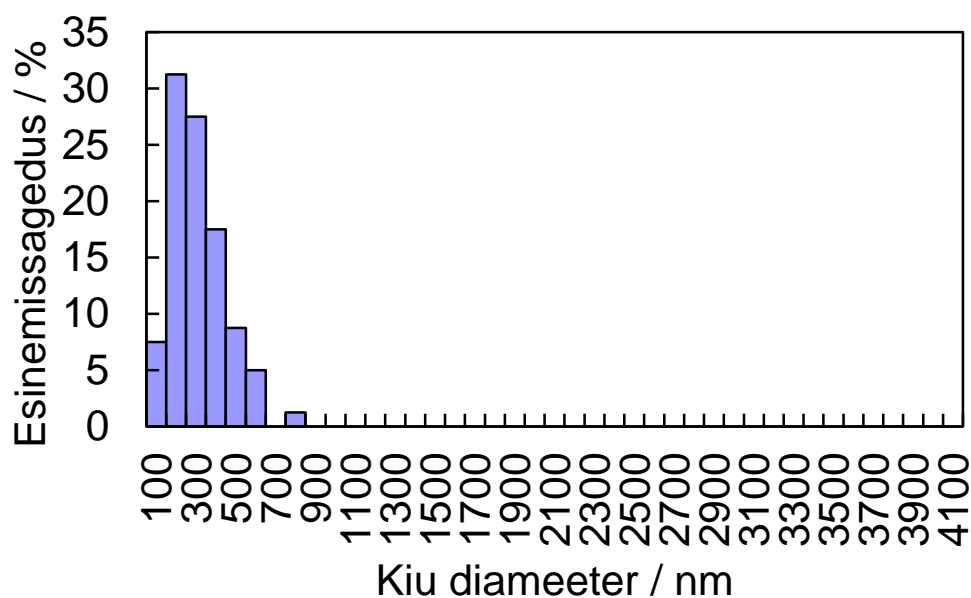


Joonis 38. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $900 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .

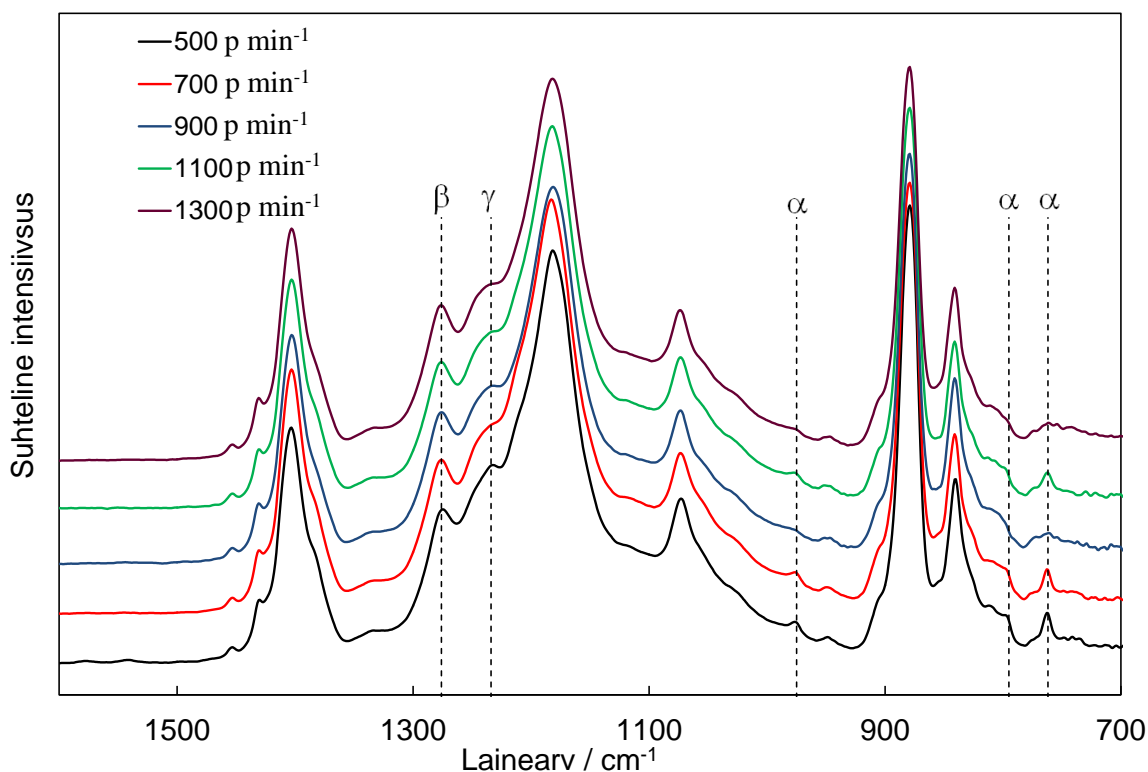




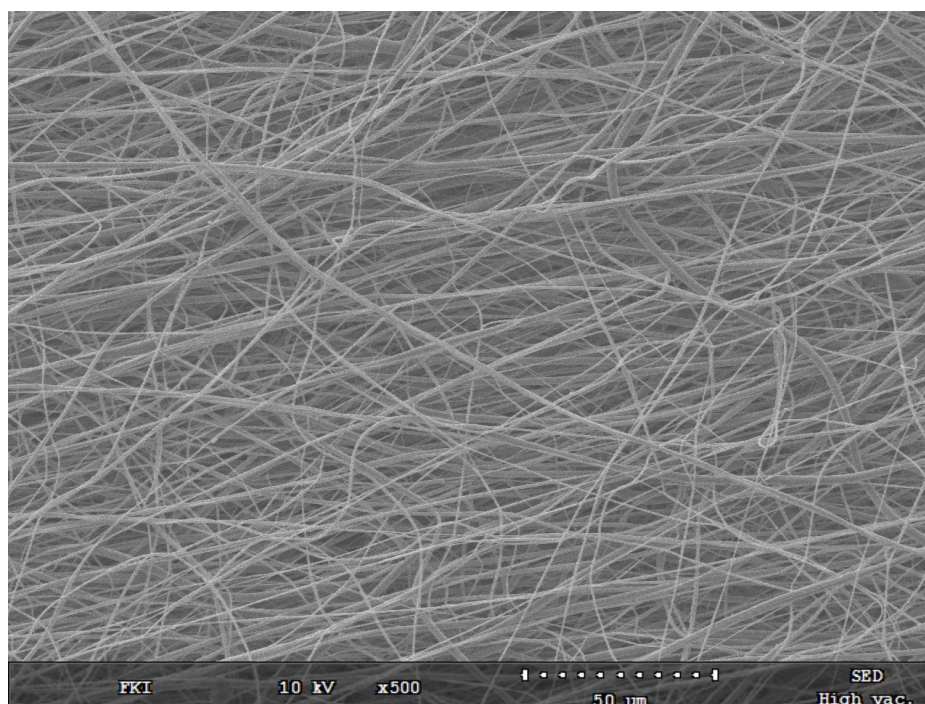
Joonis 39. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



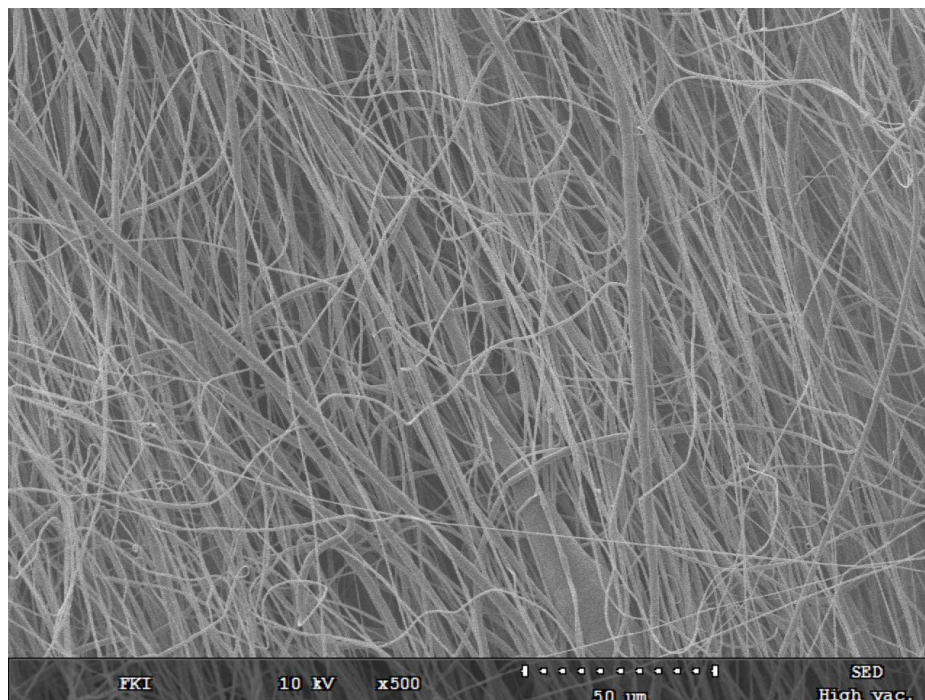
Joonis 40. 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1300 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



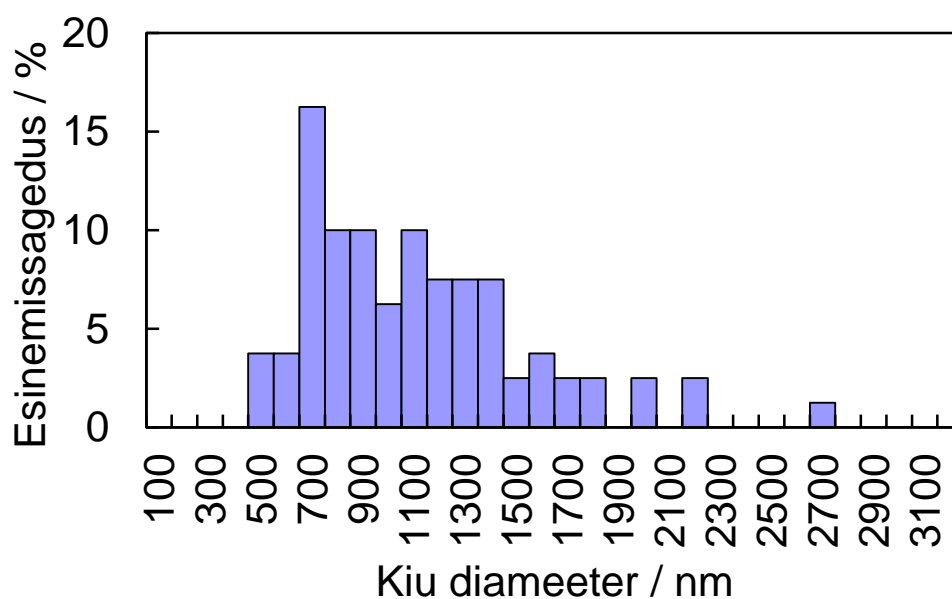
Joonis 41. IP spektrid erinevatel kogumisekraani kiirustel elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanidest; 22,5% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segus vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $0,5 \text{ ml h}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



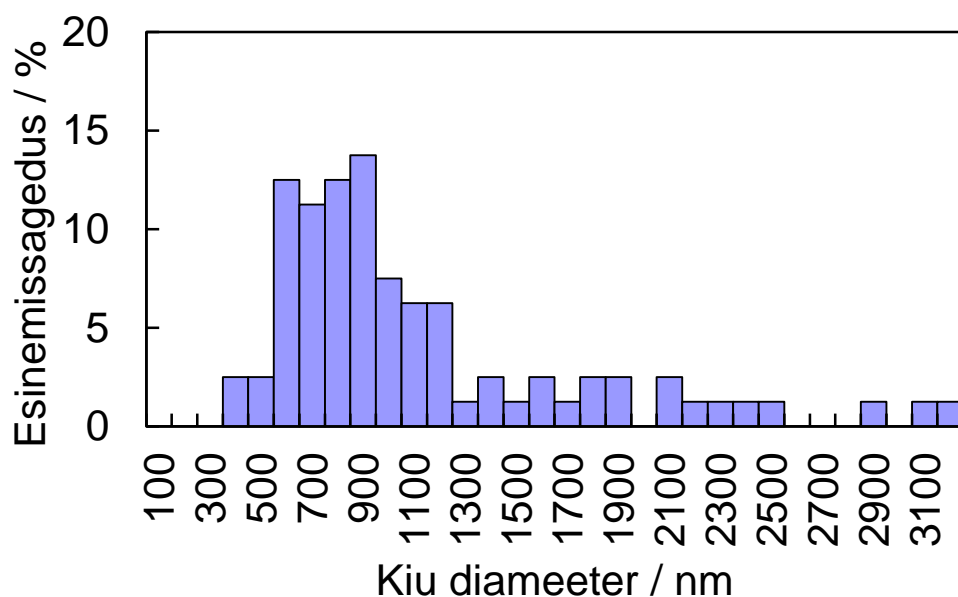
Joonis 42. SEMi pilt 25% PVDF lahus DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1 \text{ ml h}^{-1}$ , kogumisekraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ , nõela sisediaameeter  $0,51 \text{ mm}$ .



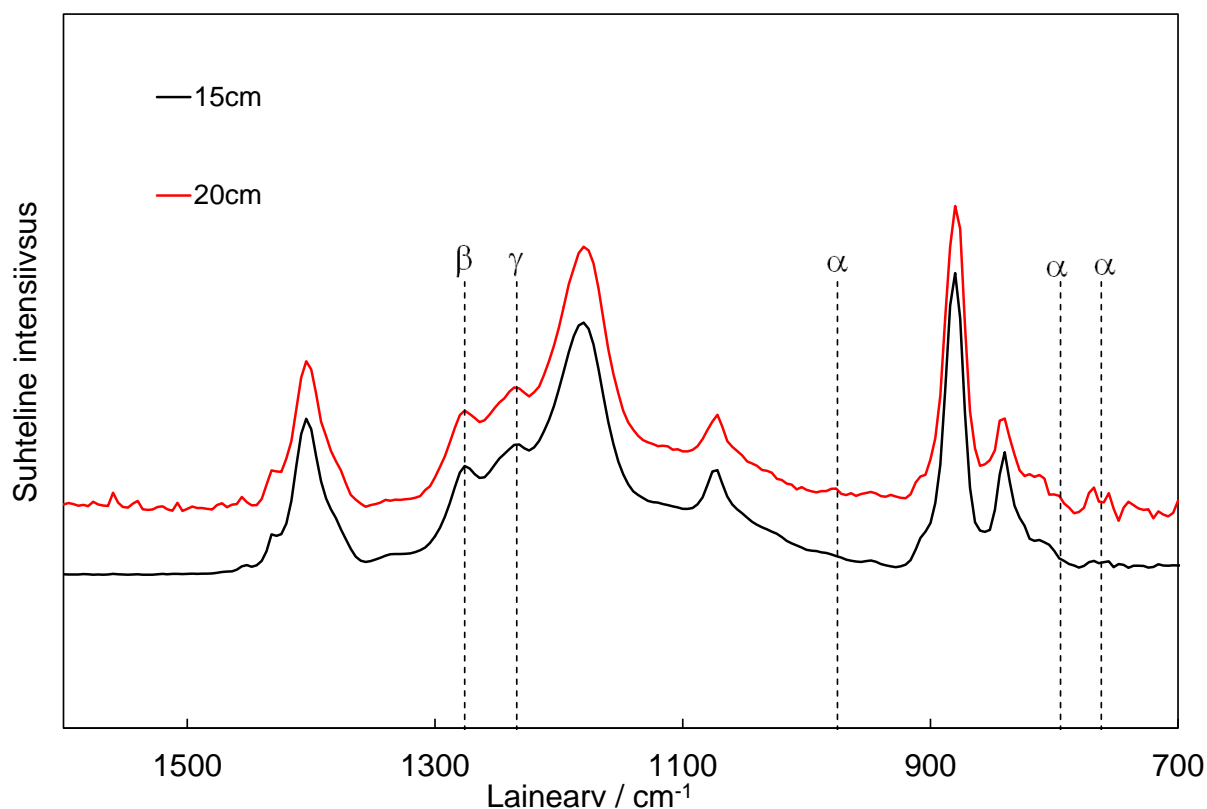
Joonis 43. SEMi pilt 25% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanist vastavatel parameetritel:  $d = 20$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,51 \text{ mm}$ .



Joonis 44. 25% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 15$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediaameeter  $0,51 \text{ mm}$ .



Joonis 45. 25% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segust elektroformeerimise meetodil valmistatud membraani kiudude diameetri jaotuse graafik vastavatel parameetritel:  $d = 20$  cm;  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiiruseks  $1100 \text{ p min}^{-1}$ ; nõela sisediameeter  $0,51 \text{ mm}$ .



Joonis 46. IR spektrid erinevatel kogumiskraani ja nõela otsa vahekaugustel elektroformeerimise meetodil valmistatud membraanidest; 22,5% PVDF lahuse DMF+atsetoon (8:2) segus vastavatel parameetritel:  $U = 16$  kV; etteandmiskiiruseks  $1 \text{ ml h}^{-1}$ ; kogumiskraani pöörlemiskiirus  $1100 \text{ p min}^{-1}$ , nõela sisediameeter  $0,43 \text{ mm}$ .



Lihthitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina \_\_\_\_Ingrid Vaas\_\_\_\_\_

(sünnikuupäev: 10.12.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihthitsentsi) enda loodud teose

Elektroformeerimise meetodil valmistatud polümeersete nanokiudmembraanide omaduste uurimine.

mille juhendajad on Kerli Tõnurist ja Thomas Thomberg,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

2. kinnitan, et lihthitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 28.05.2013